



FERROSÄHKÖISTEN OHUTKALVOJEN DIELEKTRISTEN OMINAISUUKSIEN KARAKTERISOINTI

Jukka Korpi

Ohjaaja: Jani Peräntie

**ELEKTRONIIKAN JA TIETOLIIKENNETEKNIIKAN
TUTKINTO-OHJELMA
2020**

Korpi J. K. (2020) Ferrosähköisten ohutkalvojen dielektristen ominaisuuksien karakterisointi. Oulun yliopisto, Elektroniikan ja tietoliikennetekniikan tutkinto-ohjelma. Kandidaatintyö, 35 s.

TIIVISTELMÄ

Tässä työssä tutkittiin ferrosähköisten ohutkalvomateriaalien PbTiO_3 (lyijytitanaatti) ja $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (lyijyskandiumniobaatti) dielektrisiä ominaisuuksia eli suhteellisen permittiivisyyden reaali- ja imaginääriosaa ϵ'_F ja ϵ''_F sekä häviökerrointa $\tan \delta$. Ominaisuuksia tutkittiin taajuuden ja lämpötilan funktiona siten, että tutkittu taajuusväli oli 100 Hz – 1 MHz ja lämpötilaväli 100 K – 600 K. Koska ferrosähköisillä materiaaleilla on usein hyvin suuri suhteellisen permittiivisyyden arvo (jopa yli 10000), voidaan tätä erikoista ominaisuutta hyödyntää useissa sovelluksissa. Ferrosähköisten ohutkalvomateriaalien dielektrisiä ominaisuuksia tutkittiin mittaamalla levykondensaattori-komponentteja, joiden eristekerros oli valmistettu mainituista materiaaleista. LCR-mittarilla mitatun kondensaattorin kompleksisen impedanssin reaali- ja imaginäärikomponenteista määritettiin vaaditut dielektriset ominaisuudet. Määrittelyn apuna käytettiin kondensaattorin kolmea erilaista piensignaalmallia. Näiden mallien yhteydessä tutkittiin myös kondensaattorin eristekalvon ja elektrodien resistiivisyyden vaikutusta määritettäviin dielektrisiin ominaisuuksiin suorittamalla demonstraatioita siitä, kuinka paljon teoreettisesti laskettu dielektrisen ominaisuuden arvo poikkesi vakioksi oletetusta arvosta. Työssä demonstroititiin, että suoraan LCR-mittarin ilmoittamasta kapasitanssista (C_s tai C_p) ja häviöistä ($\tan \delta$) määritetyt dielektriset ominaisuudet voivat riippua merkittävästi eristekalvon ja käytetyn elektrodin resistiivisyydestä. Varsinkin tietyillä taajuusalueilla voidaan saada epärealistisia dielektristen ominaisuuksien arvoja. Näin tapahtui esimerkiksi silloin, kun tutkittiin suureen ϵ'_s riippuvuutta taajuudesta. Pienillä taajuuksilla saatiin tällöin aivan liian suuria arvoja, kun kalvon resistiivisyys pieneni. Elektrodien resistiivisyys ei vaikuttanut suureen ϵ'_s arvoihin. Sen sijaan suureen ϵ'_p arvoon elektrodien resistiivisyys vaikutti ja tällöin saatiin liian pieniä lukemia suurilla taajuuksilla, kun elektrodien resistiivisyys kasvoi. Ilman elektrodien resistiivisyyden vaikutusta häviökerroin $\tan \delta$ sai pienillä taajuuksilla liian suuria arvoja kalvon resistiivisyyden pienentyessä sekä C_s - että C_p -moodissa. Kun häviökertoimen määrittämisessä otettiin huomioon myös elektrodien resistiivisyys, huomattiin, että pienillä ja suurilla taajuuksilla saatiin liian suuria arvoja kummassakin moodissa. Tutkittujen materiaalien dielektriset ominaisuudet riippuivat voimakkaasti taajuudesta ja lämpötilasta. Huoneen lämpötilassa taajuusvälillä 100 Hz– 10^6 Hz lyijytitanaatin suhteellinen permittiivisyys vaihteli välillä 150–250 ja $\tan \delta$ välillä 0,024–0,5. Lämpötilavälillä 100 K–600 K ja taajuusvälillä 100 Hz– 10^6 Hz lyijyskandiumniobaatin suhteellinen permittiivisyys vaihteli välillä 57–2550 ja $\tan \delta$ välillä 0,024–5,2.

Avainsanat: ferrosähköinen materiaali, dielektriset ominaisuudet, perovskiittirakenne, bulk-kondensaattori, johtava kondensaattori, ohutkalvokondensaattori.

Korpi J. K. (2020) Dielectric characterization of ferroelectric thin films. University of Oulu, Degree Programme in Electronics and Communications Engineering, Bachelor's Thesis, 35 p.

ABSTRACT

In this work, the dielectric properties of epitaxial thin film ferroelectric materials PbTiO_3 (lead titanate) and $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (lead scandium niobate), i.e. the real and imaginary parts of relative permittivity ϵ'_F and ϵ''_F and the loss factor $\tan \delta$ were investigated. These properties were studied as a function of frequency and temperature with a frequency range of 100 Hz to 1 MHz and a temperature range of 100 K to 600 K. Because ferroelectric materials often have a very high relative permittivity value (up to more than 10,000), this special property can be exploited in many applications. The dielectric properties of the ferroelectric materials were studied by measuring parallel plate capacitor components formed by epitaxial growth of perovskite oxide bottom electrode and ferroelectric layers on single-crystal perovskite substrate. The capacitor complex impedance was measured with an LCR meter, the real and imaginary components of which could be used to calculate the required dielectric properties. Three different capacitor small signal models were used to determine the dielectric properties. In connection with these models, the effect of the film and electrode resistivity on the dielectric properties was investigated by performing demonstrations of how much the theoretically calculated value of the dielectric property deviated from the constant assumed value. The work demonstrated that the dielectric properties determined directly from the capacitance (C_s or C_p) and losses ($\tan \delta$) reported by the LCR meter can significantly depend on the resistivity of the insulating film and the electrode used. Especially in certain frequency ranges, unrealistic values of dielectric properties can be obtained. This was the case, for example, when studying the frequency dependence of ϵ'_s . At low frequencies, far too high values were then obtained as the resistivity of the film decreased. The resistivity of the electrodes did not affect the values of the quantity ϵ'_s . Instead, it affected the value of the quantity ϵ'_p and then too small readings were obtained at high frequencies as the resistivity of the electrodes increased. Without the effect of electrode resistivity, the loss factor $\tan \delta$ obtained too high values at low frequencies as the film resistivity decreased in both C_s and C_p modes. When the resistivity of the electrodes was also taken into account in the determination of the loss factor, it was found that too high values were obtained at low and high frequencies in both modes. The dielectric properties of the studied materials were strongly dependent on frequency and temperature. At room temperature in the frequency range 100 Hz to 10^6 Hz, the relative permittivity of lead titanate varied from 150 to 250 and $\tan \delta$ was between 0.024 and 0.5. In the temperature range of 100–600 K and frequency range of 100– 10^6 Hz, the relative permittivity of lead scandium niobate ranged from 57 to 2550 and $\tan \delta$ was between 0.024–5.2.

Keywords: ferroelectric material, dielectric properties, perovskite structure, bulk capacitor, conductive capacitor, thin film capacitor.

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ.	2
ABSTRACT.	3
SISÄLLYSLUETTELO.	4
ALKULAUSE.	5
1. JOHDANTO	6
2. FERROSÄHKÖISET OHUTKALVOT.	7
2.1. Ferrosähköisen materiaalin dielektriset ominaisuudet.	7
2.2. Epitaksiaalisen ferrosähköisen ohutkalvokondensaattorin ominaisuuksia	9
2.3. Dielektristen ominaisuuksien määrittäminen impedanssista.	10
2.3.1. Bulk-kondensaattori.	11
2.3.2. Johtava kondensaattori	12
2.3.3. Ohutkalvokondensaattorin piensignaali malli	13
2.3.4. Ohutkalvon parametrien vaikutus dielektristen ominaisuuksien mittaukseen	15
3. MITTAUSJÄRJESTELYT	20
3.1. Mitattavat näytteet	20
3.2. Mittausjärjestelyt.	20
4. TYÖN TULOKSET JA ANALYYSINTI.	22
4.1. Ferrosähköinen PbTiO_3 -kondensaattori	22
4.2. Ferrosähköinen relaksori $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ -kondensaattori.	26
5. POHDINTA JA JOHTOPÄÄTÖKSET.	34
6. LÄHTEET	35

ALKULAUSE

Tämä kandidaatintyö tehtiin Oulun yliopiston tieto- ja sähkötekniikan tiedekunnassa lukuvuoden 2019–2020 aikana. Haluan kiittää työn valvojana toiminutta tutkijatohtori Jani Peräntietä suuresta avusta, kun työtä hiottiin pikku hiljaa aina vain parempaan ja tiiviimpään muotoon lähtien liikkeelle laboratoriomittauksista ja päätyen erilaisten teoreettisten mallien tutkimisen kautta varsinaisiin lopputuloksiin.

Haluan kiittää lisäksi kaikkia lähiomaisiani saamastani suuresta tuesta ja avusta, mikä osaltaan on mahdollistanut tämän työn tekemisen.

Oulussa 31.5.2020

Jukka Korpi

1. JOHDANTO

Elektroniikkateollisuudessa on vallinnut jo vuosikymmeniä suuntaus, jossa komponenttien koko on saatu yhä pienemmäksi ja pienemmäksi. Tämä on mahdollistanut entistä tehokkaampien ja monimutkaisempien pienoislaitteiden valmistuksen. Tällaisia laitteita ovat esimerkiksi monet paristo- ja akkukäyttöiset pienoistietokoneet kuten älypuhelimet.

Yksi tekijä, joka on osaltaan mahdollistanut tämän kehityksen, on ferrosähköisten materiaalien kehittäminen 1900-luvun alkupuoliskolla. Alkuaikoina elektroniikan komponentit olivat suurikokoisia ”bulk”-komponentteja, jotka ovat korvautuneet teknologian kehityksen ja tutkimuksen myötä osittain esimerkiksi tässä työssä tutkituilla ohutkalvokomponenteilla. Merkittävä haaste erilaisten ohutkalvojen käytölle on kuitenkin ollut, että bulk-materiaalien ominaisuudet ovat yleensä hankalasti siirrettävissä ohutkalvomuotoon ja ohutkalvot eivät siten käyttäydy ideaalisesti tai niin kuin niiden haluttaisiin toimivan. Kun siirrytään ohutkalvokomponentteihin, joiden kokoluokka on nanometriluokkaa, esimerkiksi erilaiset skaalaustekijät voivat vaikuttaa merkittävästi komponentin ominaisuuksiin.

Työssä tutkittiin ferrosähköisiä materiaaleja. Ne ovat luonteeltaan eristeitä, joilla on spontaani polarisaatio ilman ulkoista sähkökenttää tietyllä lämpötilavälillä. Niille on ominaista hyvin suuri suhteellisen permittiivisyyden arvo, joka voi ylittää lukeman 10000. Ferrosähköisten materiaalien spontaanin polarisaation suuntaa voidaan muuttaa ulkoisella sähkökentällä. Työn päätavoitteena oli määrittää ferrosähköisen ohutkalvomateriaalin dielektriset ominaisuudet, kuten kompleksisen permittiivisyyden reaali- ja imaginääriosat sekä häviökerroin.

Työssä tutkittiin ferrosähköisten materiaalien dielektrisiä ominaisuuksia mittaamalla näillä materiaaleilla täytettyjä ohutkalvovolyymikondensaattoreita. Työssä mitattiin ensin kondensaattoreiden yli vaikuttavaa impedanssia taajuuden ja osin lämpötilan funktiona ja tuloksista määritettiin tutkitut suureet erilaisten mallien avulla.

Työn alussa luodaan yleiskatsaus ferrosähköisten perovskiittioksidien dielektrisiin ominaisuuksiin. Tämän jälkeen perehdytään kondensaattorin erilaisiin keskeisiin piensignaalimalleihin, joita ovat sarjaankytkentämalli, rinnankytkentämalli ja ohutkalvokondensaattorin piensignaalimalli. Näiden mallien yhteydessä selvitetään, miten kondensaattorin eristekalvon ja elektrodien resistiivisyys vaikuttaa dielektrisiin ominaisuuksiin. Luvussa 3 tutkitaan käytettyjä mittausjärjestelyjä ja luvussa 4 esitetään lopputulokset erilaisten käyrien avulla tietyillä taajuus- ja lämpötilaväleillä.

2. FERROSÄHKÖISET OHUTKALVOT

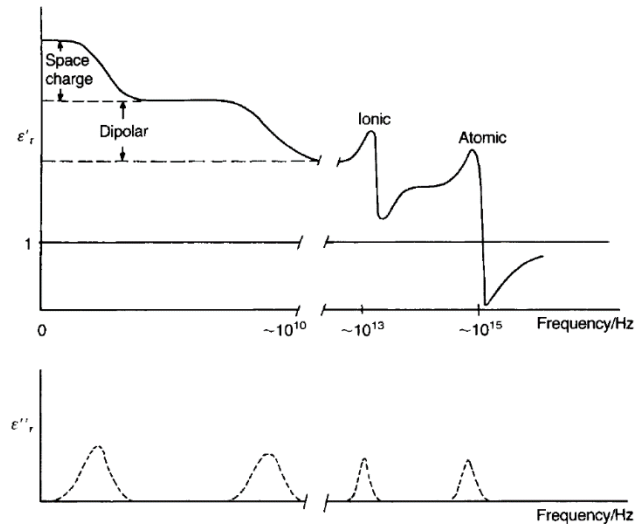
2.1. Ferrosähköisen materiaalin dielektriset ominaisuudet

Suurin osa eristeistä on parasähköisiä. Kun tällaiseen materiaaliin kohdistetaan ulkoinen sähkökenttä, aine polarisoituu, eli positiiviset ja negatiiviset varaukset pyrkivät kulkeutumaan erilleen toisistaan. Kun ulkoinen sähkökenttä häviää, varaukset palautuvat alkuperäisiin asemiinsa. Ferrosähköisillä materiaaleilla näin ei kuitenkaan tapahdu, vaan niissä vaikuttaa spontaani polarisaatio, mikäli lämpötila on tarpeeksi matala, vaikka ulkoinen sähkökenttä olisikin nolla. Ulkoisella sähkökentällä voidaan muuttaa tämän polarisaation suuntaa [1,2].

Ferrosähköisen aineen suurta spontaania polarisaatiota voidaan säädellä paitsi sähkökentällä, myös lämpötilalla sekä mekaanisella ja optisella herätteellä, mikä johtaa hyödyllisiin ominaisuuksiin. Tällaisia ominaisuuksia ovat esimerkiksi pietso- ja pyrosähköisyys, Pockelsin ja Kerrin elektro-optinen ilmiö, akusto-optinen ilmiö ja suuri permittiivisyys. Ferrosähköinen aine on siis myös pietso- ja pyrosähköinen. Parhaat edellä mainitut ominaisuudet saadaan usein ABO_3 -perovskiiittirakenteen omaavista ferrosähköisistä materiaaleista, joissa A tarkoittaa tavallisesti suurikokoista kationia eli positiivista ionia ja B pienikokoista kationia. Tällaisia materiaaleja ovat muun muassa PbTiO_3 (lyijytitanaatti, PTO) ja $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (lyijyskandiumniobaatti, PSN), joita käytettiin tässä työssä tutkittujen levykondensaattoreiden eristeaineena. Ferrosähköisillä ABO_3 -perovskiiittioksidoilla on monia käyttökohteita, joita ovat esimerkiksi informaatioteollisuuden, teollisuuden prosessinohjauksen, lääketieteen tekniikan, viihde-elektroniikan ja ympäristöteknologian sovellukset. Elektroniikan komponenttitasolla tärkeä ominaisuus on suuri permittiivisyys, jolloin komponentteja, kuten esimerkiksi kondensaattoreita voidaan pienentää huomattavasti, mikä on tärkeää mikroelektroniikan sovelluksissa. Paitsi kondensaattoreissa, myös muissa komponenteissa kuten ferrosähköisissä muisteissa (FeRAM) ja ferrosähköisissä transistoreissa (FeFET) voidaan hyödyntää suurta permittiivisyyttä ja sen suoma mahdollisuutta pienentää rakenteita. Myös mikroelektromekaanisissa systeemeissä (MEMS) voidaan soveltaa perovskiiittioksidien pietso sähköisyyttä. [1, 3]

Tutkitaan sitten vielä tarkemmin polarisaation syntymistä ja polarisaatiomekanismeja. Dielektrisen polarisoituvan isotrooppisen materiaalin polarisaatio \mathbf{P} riippuu sähkökentästä \mathbf{E} yhtälön $\mathbf{P} = \chi \mathbf{E} = \epsilon_0(\epsilon' - 1)\mathbf{E}$ mukaisesti, kun polarisaatio kasvaa lineaarisesti sähkökentän funktiona. Yhtälön verrannollisuuskertoim $\chi = \epsilon_0(\epsilon' - 1)$ on materiaalin sähköinen susceptibiliteetti, jossa vakio ϵ_0 kuvaa tyhjiön permittiivisyyttä ja ϵ' kuvaa materiaalin suhteellista permittiivisyyttä (tästä eteenpäin käytetään termiä permittiivisyys). Ferrosähköisissä materiaaleissa polarisaatio on kuitenkin voimakkaasti epälineaarista, kun polarisaatioalueet eli domeenit orientoituvat, ja edellä mainittu yhtälö on voimassa vain tietyllä alueella. Kun domeenit orientoituvat, syntyy ferrosähköisissä materiaaleissa ominaista hystereesikäyttäytymistä. Yleisesti polarisaatiota voi tapahtua neljän eri mekanismin avulla [1]. Nämä ovat lyhyesti sanottuna elektronipolarisaatio, ionipolarisaatio, dipoli- eli järjestyspolarisaatio ja diffuusiopolarisaatio. Kukin näistä mekanismeista tapahtuu sille tyypillisellä taajuuksialueella. Usein pienillä taajuuksilla nämä kaikki mekanismit toimivat yhtäaikaaisesti, mutta hitaat polarisaatiomekanismit diffuusio- ja dipolipolarisaatio putoavat ensin pois taajuuden kasvaessa, jolloin jäljelle jää elektroni- ja ionipolarisaatio. Polarisaatiomekanismin vaikutuksen hävitessä permittiivisyys ϵ'

pienenee. Kun taajuutta vielä kasvatetaan putoavat myös elektroni- ja ionipolarisaatio pois, ja permittiivisyyden ϵ' arvo romahtaa todella pieneksi. Kuvassa 2.1 on esitetty polarisaatiomekanismien toiminta-alueiden tyypillinen vaikutus dielektrisen materiaalin permittiivisyyden reaali- ja imaginääriosiin (ϵ' ja ϵ'') [1].



Kuva 2.1. Dielektrisen materiaalin suhteellisen permittiivisyyden reaali- ja imaginääriosan (ϵ' ja ϵ'') tyypillinen käyttäytyminen taajuuden funktiona eri polarisaatiomekanismien vaikutuksesta (julkaistu luvalla lähteestä [1] © 2003 John Wiley & Sons, Inc.).

Kun lämpötila on materiaalille ominaisen Curie-lämpötilan yläpuolella, ferrosähköinen aine on parasähköisessä kuutiollisessa faasissa, jolloin sillä ei symmetrian vuoksi kehity spontaania polarisaatiota. Kun lämpötila laskee Curie-pisteen alapuolelle, tapahtuu faasitransitio ferrosähköiseen alemman symmetrian faasiin ja ionien siirtymisen myötä materiaaliin kehittyy polarisaatio. Sähköisen ja mekaanisen energian minimoitumisen vuoksi ferrosähköisten materiaalien spontaaninen polarisaatio jakautuu alueiksi (domeenit), joissa polarisaation orientaatio on yhtenäinen. Ferrosähköisessä ABO_3 -relaksorimateriaalissa polarisaatio jakautuu hyvin pieniksi nanoluokan alueiksi laajalla lämpötila-alueella ja materiaalilla ei aina ole tyypillistä ferrosähköiselle materiaalille ominaista selkeää Curie-pistettä. [1, 4]

Ferrosähköisten perovskiittioksidien suuri polarisaatio ja sen voimakas kytkeytyminen sähkökenttään johtaa usein huomattavan suureen reaalisen permittiivisyyden suhteelliseen arvoon ϵ' (jopa noin 1000–10000). Ferrosähköisen perovskiittioksidin permittiivisyys ϵ' saavuttaa maksimiarvonsa Curie-pisteessä, jonka yläpuolella materiaali muuttuu ferrosähköisestä parasähköiseksi. Erityisesti ferrosähköisen relaksorimateriaalin polaaristen nanoalueiden vuorovaikutus johtaa erittäin korkeaan permittiivisyyteen laajalla lämpötila-alueella ja sen voimakkaaseen taajuusriippuvuuteen. [4]

Vaihtosähköisessä sähkökentässä dielektrisessä materiaalissa esiintyy ohmisen johtavuuden lisäksi dielektristä häviöitä, joita voidaan kuvata ottamalla käyttöön kompleksinen permittiivisyys. Ferrosähköisten materiaalien domeenirakenne johtaa usein tavallista korkeampiin dielektrisiin häviöihin. Dielektrisiä häviöitä voidaan kuvata häviökertoimella $\tan \delta$, joka on kompleksisen permittiivisyyden imaginääriosan ϵ'' suhde sen reaaliosaan ϵ' . Tavalliset vaihtovirtasähköpiirit sisältävät

usein kondensaattoreita, jotka ottavat teholähteeltä vastaan tietyn määrän sähkötehoa ja varastoivat sen itseensä mutta jotka hiukan myöhemmin luovuttavat sen kokonaisuudessa takaisin teholähteelle. Näin toimii häviötön kondensaattori. Häviöllisessä kondensaattorissa osa kondensaattoriin varastoituneesta tehosta ei kuitenkaan palaudu lähteelle, vaan se kuluu lämpöenergiaksi kondensaattorin eristeaineessa. Tämän hukkalämmön määrää kuvaa juuri häviökerroin. Häviöteholle voidaan johtaa kaava $\bar{P} = \frac{1}{2} U_0^2 \omega C \tan \delta$, josta nähdään, että häviöteho on sitä suurempi, mitä suurempia ovat (kulma)taajuus ω ja häviökerroin $\tan \delta$. Häviökertoimessa esiintyvä kulma $\delta = 90^\circ - \varphi$, jossa kulma φ tarkoittaa kompleksisen virran ja kompleksisen jännitteen välistä vaihekulmaa.

Ferrosähköisten eristeaineiden merkitys on nykyelektronikassa suuri, sillä niiden suuri permittiivisyys mahdollistaa kondensaattorien koon pienentämisen niin paljon, että voidaan valmistaa mikroskooppisen pieniä IC-piirejä. Tällöin saavutetaan myös pienempi jännitteen ja tehon tarve, parempi luotettavuus ja ratkaisevasti pienemmät kustannukset komponenttia kohden.

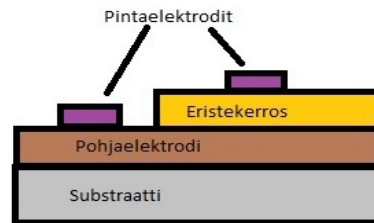
Tässä työssä dielektrisillä ominaisuuksilla tarkoitetaan kompleksisen permittiivisyyden reaali- ja imaginääriosaa (ϵ' ja ϵ'') sekä häviökerrointa ($\tan \delta$). Jos erityisesti tarkastellaan työssä tutkittujen materiaalien PbTiO_3 (lyijytitanaatti) ja $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (lyijyskandiumniobaatti) permittiivisyyttä ϵ' , huomataan, että ensin mainitun materiaalin permittiivisyys on matalissa lämpötiloissa pienimmillään. Itse asiassa permittiivisyys pysyy lähes vakiona lämpötilavälillä 300–550 K. Lämpötilan 550 K jälkeen se kasvaa aina Curie-pisteeseen 768 K asti. Kun lämpötila ylittää Curie-pisteen, permittiivisyys alkaa taas pienentyä. Permittiivisyyden maksimiarvo riippuu voimakkaasti tutkitusta taajuudesta ja 100 Hz:n taajuudella se on noin 9000 [5, 6]. Tässä työssä tutkituista materiaaleista jälkimmäinen, $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (lyijyskandiumniobaatti), on ns. ferrosähköinen relaksori. Lyijyskandiumniobaatti on siitä erikoinen relaksorimateriaali, että siinä esiintyy yleensä bulk-muodossa faasitransitio ferrosähköiseen faasiin (kuten normaalissa ferrosähköisessä materiaalissa) ja selkeä Curie-piste (toisin kuin monissa muissa tyypillisissä relaksorimateriaaleissa). Kuitenkin Curie-pisteen yläpuolella materiaalin permittiivisyydellä voi olla normaalia voimakkaampi relaksorityyppinen taajuusriippuvuus. Lisäksi $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$:n käyttäytymiseen vaikuttaa myös Sc- ja Nb-ionien järjestäytymisaste [7]. Esimerkiksi monikiteisen PSN-näytteen faasimuutos tapahtuu lämpötilassa 379 K täysin epäjärjestäytyneessä tapauksessa ja järjestäytyneessä tapauksessa (järjestäytymisaste noin 60–85 %) faasimuutoslämpötila on 346 K. Satunnainen järjestäytyminen tuottaa enemmän relaksorityyppistä käyttäytymistä ja järjestäytynyt rakenne tuottaa selkeämmin normaalin ferrosähköisen käyttäytymisen piirteitä (selkeämpi Curie-piste ja pienempi taajuusriippuvuus) [7].

2.2. Epitaksiaalisen ferrosähköisen ohutkalvokondensaattorin ominaisuuksia

Työssä tutkitut ferrosähköiset materiaalit ovat epitaksiaalisia ohutkalvoja, jotka kasvatetaan yksikiteisen aluslevyn (substraatin) päälle yhdessä epitaksiaalisen pohjaelektrodin kanssa. Toisin kuin monikiteisissä kalvoissa, epitaksiaalisen kalvon kiderakenne ja kidesuunnat ovat tietyssä orientaatioissa suhteessa käytetyn substraatin kiderakenteeseen. Epitaksiaalisen ohutkalvokondensaattorin tyypillinen rakenne on esitetty kuvassa 2.2. Substraatti on yksikiteistä eristävää materiaalia tai puolijohdetta, jonka päälle on kasvatettu myöskin yksikiteiset pohjaelektrodi- ja eristekerrokset.

Epitaksiaalisen kerroksen muodostuminen vaatii eri materiaaleista valmistettujen kerrosten yhteensopivuuden, jossa esimerkiksi eri materiaalien hilavakiot ovat riittävän lähellä toisiaan. Epitaksiaalisen ferrosähköisen ohutkalvokondensaattorin elektrodi ei ole yleensä metallia, vaan tavallisesti ohutkalvo-oksidia. Oksidielektrodia käytetään, koska tällöin saavutetaan suuri yhteensopivuus perovskiittioksidisen ferrosähköisen kalvon ja substraatin kanssa, mikä mahdollistaa epitaksiaalisen kasvun. Epitaksiaalisilla kalvoilla on monia hyviä ominaisuuksia verrattuna monikiteisiin ohutkalvoihin. Haittapuolena perovskiittioksidista valmistetuissa ohutkalvoelektrodeissa on kuitenkin niiden metallikalvoja huonompi johtavuus.

Eristekerroksen paksuus on tyypillisesti muutamia satoja nanometrejä ja eristeen resistiivisyys on yleensä ”riittävän” suuri. Nämä kaikki luetellut ominaisuudet vaikuttavat kondensaattorin impedanssiin ja voivat siten vaikuttaa myös impedanssista määritettyihin eristeen dielektrisiin ominaisuuksiin. Kappaleessa 2.3.3. on tarkasteltu näitä seikkoja fysikaalisesti ja matemaattisesti hieman tarkemmin. Todettakoon jo tässä vaiheessa kuitenkin, että jos elektrodien resistanssi on ”liian” suuri ja/tai eristeen resistiivisyys ”liian” pieni, ei komponentti toimi enää kondensaattorina, vaan pikemminkin kelana. Tämä huomataan erityisesti, kun mitatusta impedanssista määritetyt dielektriset ominaisuudet saavat negatiivisia arvoja.



Kuva 2.2. Ferrosähköisen ohutkalvokondensaattorin tyypillinen rakenne.

Vaikka ferrosähköisyyteen perustuvien epitaksiaalisten ohutkalvojen käyttö mahdollistaa entistä pienikokoisempien elektronisten komponenttien valmistamisen, erilaisten skaalauksien vuoksi niiden ominaisuudet voivat poiketa selvästi verrattuna vastaaviin bulk-materiaaleihin [8]. Esimerkiksi verrattuna bulk-materiaaliin tutkitussa epitaksiaalisessa $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ohutkalvossa selkeää faasimuutosta ei havaita ja sen käyttäytyminen on enemmänkin jotain ferrosähköisen ja relaksorin välistä [9, 10]. Curie-pisteeksi on määritetty lukema 335–350 K [9] ja ohutkalvoissa permittiivisyys muuttuu selvästi loivemmin Curie-pisteen läheisyydessä verrattuna bulk-materiaaliin. $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ohutkalvoissa permittiivisyyden huippuarvo riippuu käytetystä taajuudesta ja se vaihtelee tavanomaisilla taajuuksilla välillä 500–2500.

2.3. Dielektristen ominaisuuksien määrittäminen impedanssista

Tavallisin menetelmä mitata ferrosähköisen eristeaineen permittiivisyyttä on valmistaa levykondensaattori, jossa elektrodien väliin on asetettu tutkittavaa eristettä, ja mitata tällaisen kondensaattorin yli vaikuttavaa impedanssia. Permittiivisyyden reaali- ja imaginääriosia sekä häviökerroin voidaan laskea impedanssin reaali- ja imaginääriosan avulla käyttäen komponentille soveltuvaa piensignaalin mallia.

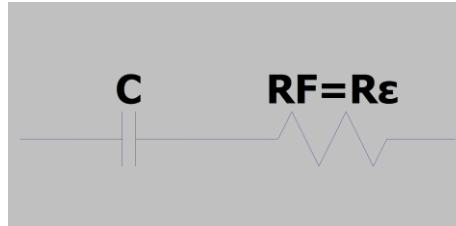
Tyypillisesti kondensaattorin eristemateriaalin dielektriset ominaisuudet voidaan määrittää impedanssista käyttäen yksinkertaisia kondensaattorin ja vastuksen sisältäviä sarjaan- ja rinnankytkennän malleja (C_s - D ja C_p - D). Esimerkiksi tässä työssä

käytetyn LCR-mittarin kapasitanssimittaus perustuu näihin malleihin. Ohutkalvo-kondensaattorin erityisominaisuuksien (ks. Kappale 2.3.3) vuoksi kyseiset mallit voivat soveltua huonosti kalvon dielektristen ominaisuuksien määrittämiseen ja johtaa virheellisiin ominaisuuksiin.

Tässä kappaleessa käsitellään seuraavaksi dielektristen ominaisuuksien määrittämistä kyseisten sarjaan- ja rinnankytkennän mallien avulla sekä tarkastellaan epitaksiaalisen ohutkalvokondensaattorin erityispiirteiden vaikutusta dielektristen ominaisuuksien määrittämiseen lähteiden [1, 11, 12] mukaisesti.

2.3.1. Bulk-kondensaattori

Jos levykondensaattorin elektrodeina käytetään metalleja (joiden sähkönjohtavuus on yleensä aina hyvä) ja jos ferrosähköisen eristeen paksuus on riittävän suuri (yleensä vähintään sata mikrometriä), voidaan todellista kondensaattoria käsitellä ideaalisen kondensaattorin ja vastuksen R_ϵ sarjaankytkentänä kuvan 2.3 mukaisesti [11]. Kytkennän R_ϵ kuvaa eristeessä tapahtuvia dielektrisiä häviöitä. Komponentilla on myös ohminen resistanssi, jota merkitään symbolilla R_Ω ja sarjaankytkentämallia voidaan soveltaa silloin, kun ohminen resistanssi on selvästi suurempi kuin dielektrisistä häviöistä aiheutuva resistanssi eli kun $R_\Omega \gg R_\epsilon$. Elektrodien ja kontaktien resistanssi on metallisten elektrodien tapauksessa mitättömän pieni ja voidaan siten jättää pois tarkastelusta.



Kuva 2.3. Bulk-kondensaattorin sarjaankytkentämalli.

Kuvan 2.3 mukaisen kondensaattorin impedanssi on sama kuin sarjaan kytkettyjen vastuksen ja ideaalisen kondensaattorin impedanssien summa, jolloin saadaan yhtälö

$$Z^* = R - jX = \frac{\sigma_{ac}}{\epsilon_0 \epsilon_F' \omega^2 C} - j \frac{1}{\omega C}. \quad (1)$$

Impedanssista voidaan määrittää sarjakapasitanssi C ja edelleen eristeen permittiivisyys sekä häviökerroin $\tan \delta$ yhtälöillä (2)–(4):

$$C = \frac{1}{\omega |X|} = \frac{\epsilon_F' \epsilon_0 S}{d_F} \equiv C_S, \quad (2)$$

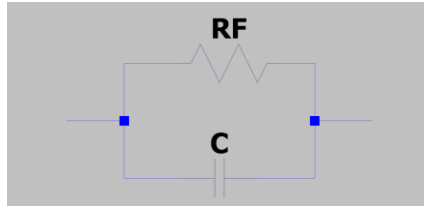
$$\tan \delta = \frac{R}{|X|} = \omega R C = \frac{\sigma_{ac}}{\epsilon_0 \epsilon_F' \omega} = \frac{\epsilon_F''}{\epsilon_F'}, \quad (3)$$

$$\epsilon_F'' = \epsilon_F' \tan \delta = \frac{\sigma_{ac}}{\epsilon_0 \omega}, \quad (4)$$

joissa ε'_F ja ε''_F ovat suhteellisen permittiivisyyden reaali- ja imaginaariosa, d_F on eristekerroksen paksuus, S on elektrodien pinta-ala, σ_{ac} on ac-johtavuus ja ω on kulmataajuus.

2.3.2. Johtava kondensaattori

Kun ohminen resistanssi on kohtuullisen pieni eikä sitä voi jättää huomiotta, on kuitenkin parempi tarkastella kondensaattoria kuvan 2.4 mukaisesti ajattelemalla, että ideaalinen kondensaattori on kytketty rinnan vastuksen kanssa. Mallissa vastus R_F sisältää dielektrisistä häviöistä aiheutuvan vastuksen R_ε sekä ohmisesta johtavuudesta aiheutuvan vastuksen R_Ω (rinnankytkentänä).



Kuva 2.4. Johtavan kondensaattorin rinnankytkentämalli.

Kuvan 2.4 rinnankytkennän impedanssi on

$$\begin{aligned} R_F || \frac{1}{j\omega C} &= \frac{R_F \cdot \frac{1}{j\omega C}}{R_F + \frac{1}{j\omega C}} = \frac{-R_F \cdot j \frac{1}{\omega C}}{R_F - j \frac{1}{\omega C}} = \frac{-R_F \cdot j \frac{1}{\omega C} [R_F + j \frac{1}{\omega C}]}{R_F^2 + \frac{1}{\omega^2 C^2}} \\ &= \frac{\frac{R_F}{\omega^2 C^2} - j \frac{R_F^2}{\omega C}}{R_F^2 + \frac{1}{\omega^2 C^2}} = \frac{R_F - j R_F^2 \omega C}{R_F^2 \omega^2 C^2 + 1} = \frac{R_F}{1 + (R_F \omega C)^2} - j \frac{R_F^2 \omega C}{1 + (R_F \omega C)^2}. \end{aligned}$$

Niinpä rakenteen impedanssille Z^* saadaan yhtälö

$$Z^* = \frac{R_F}{1 + (R_F \omega C)^2} - j \frac{R_F^2 \omega C}{1 + (R_F \omega C)^2} = R - jX. \quad (5)$$

Yhtälön (5) kapasitanssi C ja resistanssi R_F voidaan lausua impedanssin reaali- ja imaginääriosien avulla seuraavasti

$$C = \frac{|X|}{\omega(R^2 + X^2)} = C_P, \quad (6)$$

$$R_F = \frac{R^2 + X^2}{R} = \frac{d_F}{\left(\frac{1}{\rho_F} + \omega \varepsilon_0 \varepsilon''_F\right) S}. \quad (7)$$

Kapasitanssin C ja resistanssin R_F avulla saadaan dielektriset parametrit yhtälöillä

$$\varepsilon'_F = \frac{d_F C}{\varepsilon_0 S}, \quad (8)$$

$$\varepsilon''_F = \frac{d_F}{\omega \varepsilon_0 R_F S} - \frac{1}{\omega \varepsilon_0 \rho_F}, \quad (9)$$

$$\tan \delta = \frac{R}{|X|} = \frac{1}{\omega \varepsilon_0 \rho_F \varepsilon'_F} + \frac{\varepsilon''_F}{\varepsilon'_F}. \quad (10)$$

Kuten esimerkiksi yhtälöistä (7) ja (10) nähdään, voidaan monet suureet lausua joko pelkästään mitatun impedanssin (R ja X) avulla tai käyttäen mikroskooppisia suureita d_F ja S . Näiden lisäksi tarvitaan jälkimmäisessä tapauksessa vielä eristekalvon resistiivisyyttä ρ_F ja permittiivisyyden reaali- ja imaginäärikomponentteja ε'_F ja ε''_F .

Jos käytetty taajuus on suuri, saadaan kapasitanssi, permittiivisyydet ε'_F ja ε''_F ja häviökerroin $\tan \delta$ kuitenkin kuten sarjaankytkentämallissa, eli

$$C \approx \frac{1}{\omega |X|} \equiv C_s, \quad (11)$$

$$\varepsilon'_F = \frac{d_F C}{\varepsilon_0 S}, \quad (12)$$

$$\tan \delta = \frac{R}{|X|} = \frac{\varepsilon''_F}{\varepsilon'_F}, \quad (13)$$

$$\varepsilon''_F = \frac{R}{|X|} \varepsilon'_F. \quad (14)$$

Tyypillisesti pienten ja suuren taajuuksien välisellä alueella $C_p = C_s$.

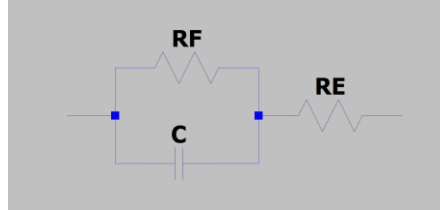
2.3.3. Ohutkalvokondensaattorin piensignaali malli

Koska tutkittujen näytteiden paksuudet olivat 200 nm ja 300 nm, työssä ei kuitenkaan suoranaisesti tutkittu bulk-kondensaattoreita vaan ohutkalvokondensaattoreita. Jos käytetyt taajuudet ovat kuitenkin suhteellisen korkeita, voidaan ohutkalvokondensaattoreiden tapauksessa soveltaa sarjaankytkentämallia (kuva 2.3) ja yhtälöitä (1), (2) ja (4). Useaa eri mallia voidaan siis soveltaa samalle komponentille eri taajuusalueella.

Tutkitaankin seuraavaksi ohutkalvokondensaattoreita, joilla eristeaineen paksuus on hyvin pieni. Tällöin huomataan, että mitattu impedanssi riippuu paitsi eristeaineen dielektrisestä ominaisuuksista, myös kondensaattorin fyysisestä rakenteesta. Bulk-kondensaattoreihin verrattuna resistanssi R_Ω voi nimittäin pienentyä niin paljon, että se pienenee samaan suuruusluokkaan kuin R_ε , jolloin ei voida jättää vastusta R_Ω huomioita. Tämä johtuu siitä, että resistanssille R_Ω on voimassa yhtälö

$$R_{\Omega} \approx \rho \frac{d_F}{S}, \quad (15)$$

missä ρ on eristeaineen resistiivisyys. Kun eristeaineen paksuus d_F pienenee, pienenee siis myös resistanssi R_{Ω} . Tästä seuraa, että kondensaattoria pitää nyt käsitellä vuotavana kondensaattorina, jonka ekvivalenttipiiri on kuvan 2.5 kaltainen. Lisäksi epitaksiaalisissa ohutkalvokondensaattoreissa elektrodit eivät ole yleensä metallia vaan ohutkalvo-oksidia, joten elektrodien ja kontaktien resistanssia R_E ei voida nyt jättää huomioitta ja se sisällytetään myös piensignaaliin (kuva 2.5).



Kuva 2.5. Ohutkalvokondensaattorin piensignaaliinmalli.

Ohutkalvokondensaattorin impedanssi Z^* on luonnollisesti lähes sama kuin rinnankytkentämallissa saatu impedanssi eli lisätään rinnankytkentämallin mukaiseen impedanssiin vain resistanssi R_E , jolloin saadaan yhtälö

$$Z^* = R_E + \frac{R_F}{1 + (R_F \omega C)^2} - j \frac{R_F^2 \omega C}{1 + (R_F \omega C)^2} = R - jX. \quad (16)$$

Ohutkalvokondensaattorin mallin tapauksessa pohjalektrodin resistanssi R_E , eristekalvon resistanssi R_F , kondensaattorin kapasitanssi C ja eristeiden permittiivisyydet ε'_F , ε''_F sekä häviökerroin $\tan \delta$ saadaan yhtälöistä (17) – (22):

$$R_E \approx \frac{\rho_E}{d_E}, \quad (17)$$

$$R_F = \frac{(R - R_E)^2 + X^2}{R - R_E}, \quad (18)$$

$$C = \frac{|X|}{\omega(R^2 - 2R_E R + R_E^2 + X^2)} = C_P, \quad (19)$$

$$\varepsilon'_F = \frac{d_F C}{\varepsilon_0 S}, \quad (20)$$

$$\varepsilon''_F = \frac{d_F}{\omega \varepsilon_0 R_F S} - \frac{1}{\omega \varepsilon_0 \rho_F}, \quad (21)$$

$$\tan \delta = \frac{R}{|X|} = \omega R_E C + \frac{R_E + R_F}{\omega R_F^2 C}. \quad (22)$$

Yhtälöissä ρ_E on pohjaelektrodin resistiivisyys ja d_E sen paksuus, d_F on eristekerroksen paksuus ja S elektrodien pinta-ala ja ρ_F eristekerroksen resistiivisyys. R ja X taas tarkoittavat mittarista saatuja impedanssikomponentteja ja ne esiintyvät myös yhtälössä (16). Myös yhtälö (22) voidaan edelleen lausua dielektristen parametrien ($\varepsilon', \varepsilon''$) avulla kuten tämän kappaleen lopussa esitetään.

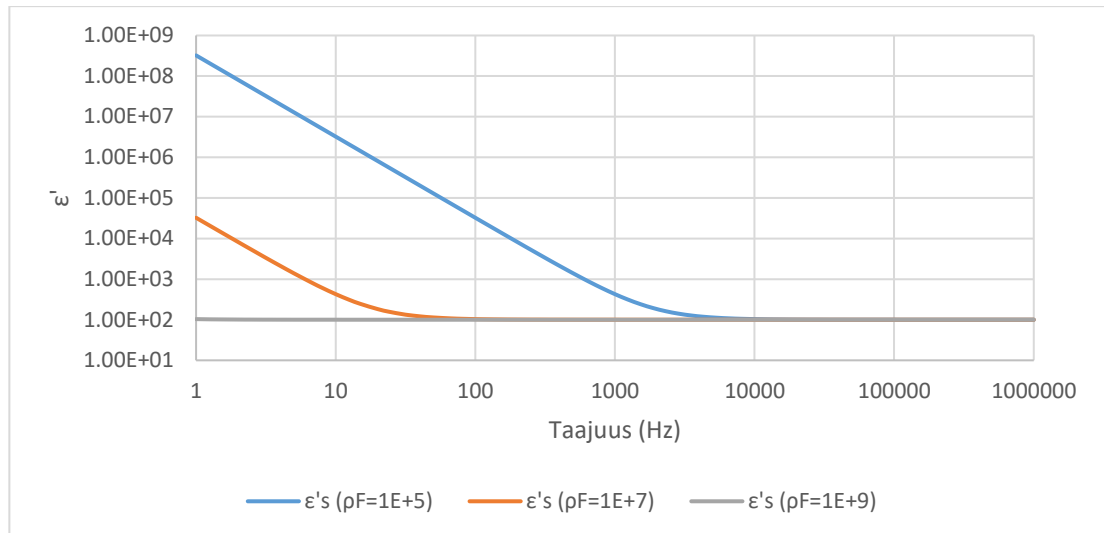
2.3.4. Ohutkalvon parametrien vaikutus dielektristen ominaisuuksien mittaukseen

Kun ohutkalvo oletetaan kuvan 2.5 mukaiseksi komponentiksi (yhtälö 16), voi bulk-kondensaattorin oletus (kappale 2.3.1) ja pelkän ohmisen johtavuuden huomioiva malli (kappale 2.3.2) johtaa virheellisiin päätelmiin. Esimerkiksi käytetyn mittalaitteen käyttöohjeen mukaan mittarin rinnankytkentämoodi (C_p -moodi) käsittelee ohutkalvokondensaattoria rinnankytkentämallin (kuva 2.4) mukaisesti ja sitä käytetään silloin, kun mitattavan kondensaattorin impedanssi on suuri eli kun kapasitanssi ja taajuus ovat pieniä [13, 14]. Mittari siis olettaa rinnakkaismoodissa, että piensignaalmalli on kuvan 2.4 kaltainen. Jos mitattavan kondensaattorin impedanssi taas on pieni eli jos kapasitanssi ja taajuus ovat suuria, on suositeltavaa käyttää sarjaankytkentämallia. Mittarista voidaankin valita tilanteeseen sopiva moodi: esimerkiksi C_s - D (kapasitanssin ja resistanssin sarjaankytkentä, kuva 2.3) tai C_p - D (kapasitanssin ja resistanssin rinnankytkentä, kuva 2.4). Tietyillä impedanssin arvoilla sarjaankytkentämalli on siis parempi kuin rinnankytkentämalli.

Seuraavaksi käsitellään tyypillisiä taajuusvasteita sarjaan- ja rinnankytkentämalleille, kun aluksi huomioidaan ainoastaan ohutkalvon eristekalvon resistiivisyys. Tämän jälkeen tarkastellaan myös ohutkalvon elektrodien resistiivisyyden vaikutusta dielektristen ominaisuuksien määrittämiseen. Kuvassa 2.6 on esitetty ideaalisen kondensaattorin oletuksella (C_s -moodi, kappale 2.3.1) laskettu suhteellisen permittiivisyyden reaali- ja imaginaariosat taajuuden funktiona tyypillisillä dielektrisillä parametreilla, kun kalvon resistiivisyys saa erilaisia arvoja. Jokaisessa kuvassa 2.6–2.9 on käytetty dielektristen parametrien arvoina lukuja $\varepsilon'_F = 100$ ja $\varepsilon''_F = 1$. Kun ohutkalvokomponentin impedanssista (yhtälö 16 ilman R_E :tä) lasketaan suhteellinen permittiivisyys ideaalisen kondensaattorin oletuksella (yhtälö 2), saadaan suhteelliseksi permittiivisyydeksi

$$\varepsilon'_S = \varepsilon'_F + \frac{1}{\rho_F^2 \omega^2 \varepsilon'_F \varepsilon_0^2} + \frac{2\varepsilon''_F}{\rho_F \omega \varepsilon'_F \varepsilon_0} + \frac{(\varepsilon''_F)^2}{\varepsilon'_F}. \quad (23)$$

Yhtälöstä (23) huomataan, että kun (kulma)taajuus ω on suuri, toinen ja kolmas yhteenlaskettava lähestyvät nollaa, joten ensimmäinen ja neljäs yhteenlaskettava hallitsevat. Jos kulmataajuus on taas pieni, toinen ja kolmas yhteenlaskettava dominoivat, ja ε'_S :lle saadaan todella suuriakin arvoja, jotka voivat poiketa todellisesta arvosta huomattavastikin. Kuvassa 2.6 on esitetty yhtälön (23) avulla laskettu permittiivisyys taajuuden funktiona, kun kalvon resistiivisyys saa arvot $10^5 \Omega\text{m}$, $10^7 \Omega\text{m}$ ja $10^9 \Omega\text{m}$.



Kuva 2.6. Yhtälön (23) avulla määritetty permittiivisyys ε'_s taajuuden funktiona sarjaankytkentämallissa kolmella eri kalvon resistiivisyyden arvolla, kun permittiivisyys saa vakioarvot $\varepsilon'_F = 100$ ja $\varepsilon''_F = 1$. Kuvaaja on samanlainen myös tapauksessa, jossa R_E on otettu huomioon.

Kuvasta 2.6 nähdään, että jos kalvon johtavuus kasvaa liian suureksi, saadaan matalilla taajuuksilla jopa erittäin epärealistisia permittiivisyyden arvoja. Lisäksi myös korkeilla taajuuksilla mitattu permittiivisyys ei koskaan saavuta todellista arvoaan vaan siihen tulee aina edellä esitetty dielektrisiin häviöihin verrannollinen lisätermi. Kuvan 2.6 kuvaaman esimerkin tapauksessa lisätermin suuruus on $1/100$, joten sen vaikutus mitattuun suhteellisen permittiivisyyden arvoon on pieni. Tämä pitäisi muistaa, kun suoritetaan käytännön mittauksia ja niistä laskettuja tuloksia.

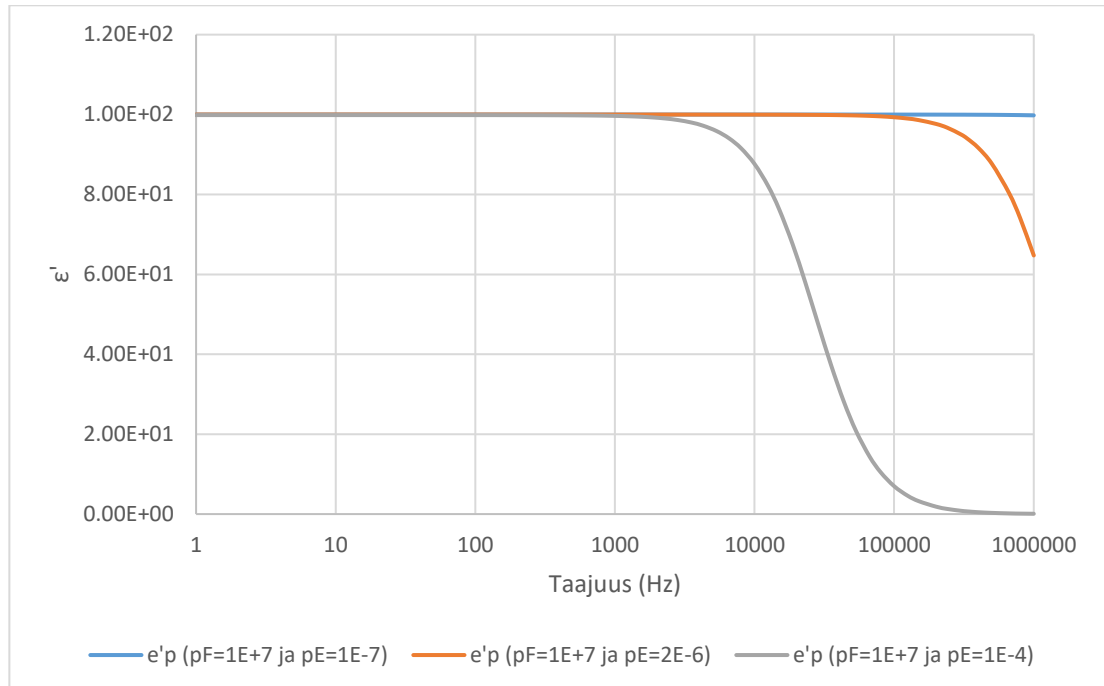
Jos oletetaan, että rinnankytkentämalli vastaa täysin todellisuutta, antaa kyseinen malli suoraan permittiivisyyden todellisen arvon ($\varepsilon'_p = \varepsilon'_F$, jossa ε'_F on todellinen arvo). Jos taas olisi aluksi oletettu, että sarjaankytkentämalli vastaa täysin todellisuutta, olisi $\varepsilon'_s = \varepsilon'_F = 100$, mutta tässä työssä lähtökohtana oli rinnankytkentämallin oikeellisuus, joten käytetään jatkossa tätä tietoa hyväksi.

Otetaan seuraavaksi huomioon myös elektrodien resistanssi R_E . Kun ohutkalvokomponentin impedanssista (yhtälö 16) lasketaan suhteellinen permittiivisyys johtavan kondensaattorin oletuksella (yhtälö 6), saadaan suhteelliseksi permittiivisyydeksi

$$\varepsilon'_p = \frac{d_F^2 \varepsilon'_F}{\omega^2 \varepsilon_0^2 R_E^2 S^2 [(\varepsilon'_F)^2 + (\varepsilon''_F)^2] + 2\omega \varepsilon'_F \varepsilon_0 \left[\frac{R_E^2 S^2}{\rho_F} + d_F R_E S \right] + \frac{R_E^2 S^2}{\rho_F^2} + \frac{2d_F R_E S}{\rho_F} + d_F^2}.$$

Tämän yhtälön mukainen suhteellinen permittiivisyys on esitetty kuvassa 2.7, kun kalvon resistiivisyys ρ_F saa aina tyypillisen arvon $10^7 \Omega\text{m}$ ja elektrodien resistiivisyydelle on annettu kolme eri arvoa ($10^{-7} \Omega\text{m}$, $2 \cdot 10^{-6} \Omega\text{m}$ ja $10^{-4} \Omega\text{m}$). Laskuissa on käytetty elektrodin pinta-alalle ja paksuudelle arvoja $S = 0,19635 \text{ mm}^2$ ja $d_E = 20 \text{ nm}$ sekä eristekalvon paksuudelle arvoa $d_F = 150 \text{ nm}$. Yhtälöstä huomataan, että (kulma)taajuuden kasvaessa nimittäjä kasvaa ja ε'_p pienenee. Taajuuden kasvu ei nimittäin vaikuta osoittajaan, joka on nyt vakio, koska ε'_F :a pidetään vakiona. Kuvaajasta nähdään, että pienillä taajuuksilla suhteellinen permittiivisyys saa

vakioarvon, joka on lähellä todellista arvoa $\varepsilon'_F = 100$. On hyvä huomata, että tuloksiin vaikuttaa myös kondensaattorin geometria (pinta-ala S).

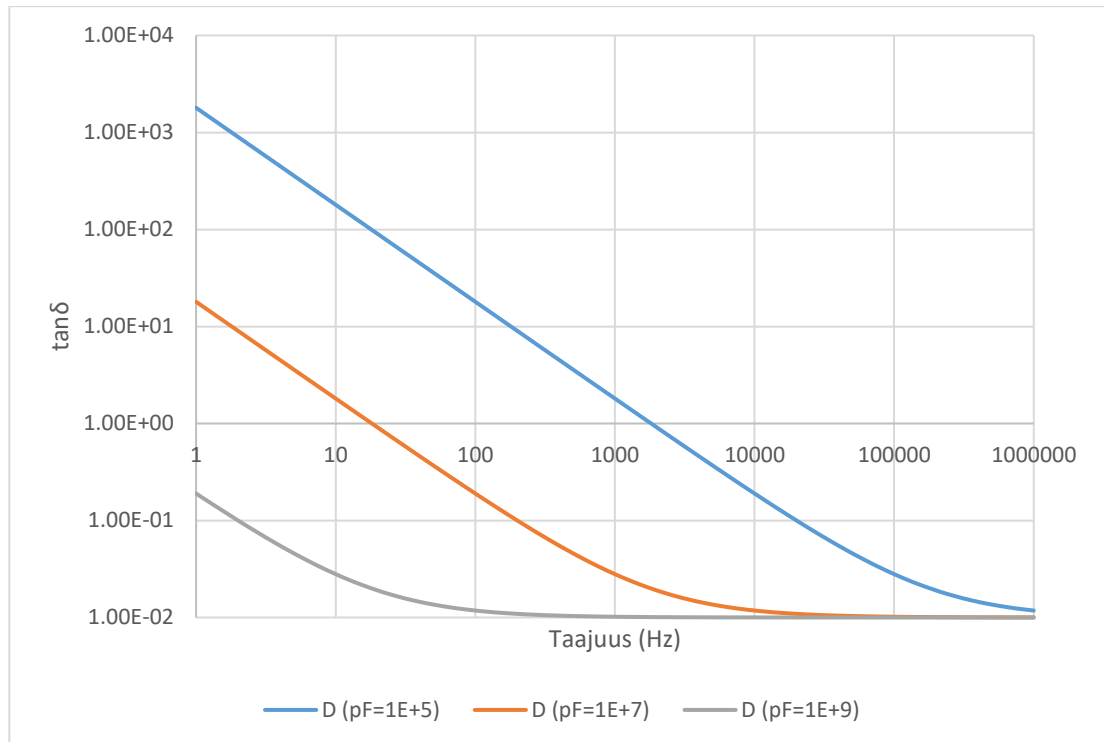


Kuva 2.7. Permittiivisyys ε'_p taajuuden funktiona rinnankytkentämallissa kolmella eri elektrodien resistiivisyyden arvolla, kun permittiivisyys saa vakioarvot $\varepsilon'_F = 100$ ja $\varepsilon''_F = 1$ ja eristekalvon resistiivisyys on $10^7 \Omega\text{m}$.

Huomataan siis, että nyt myös rinnankytkentämalliin tulee muutoksia. Kun edellä tutkittiin rinnankytkentämallia ilman R_E :n vaikutusta, saatiin permittiivisyydelle vakioarvo $\varepsilon'_p = 100$, jonka kuvaaja on vaakasuora viiva. Kun R_E otetaan huomioon, nähdään, että suhteellinen permittiivisyys pienenee suurilla taajuuksilla elektrodien resistiivisyyden kasvaessa (katso kaavan nimittäjää, jossa vaikuttaa termi R_E).

Sarjaankytkentämallin kuvaaja sen sijaan pysyy samana kuin kuvaajassa 2.6, sillä sarjaankytkentämallissa permittiivisyys ei riipu impedanssin muuttuvasta reaali-osasta, vaan ainoastaan imaginääriosasta, johon ei tule muutoksia vaikka otettaisiinkin huomioon elektrodien resistiivisyys.

Tarkastellaan sitten vastaavia häviökertoimen ($\tan \delta$) kuvaajia. Tutkitaan ensin tilannetta, jossa ei oteta huomioon elektrodien resistiivisyyttä. Kun ohutkalvokomponentin impedanssista (yhtälö 16 ilman R_E :tä) lasketaan dielektrinen häviökerroin $\tan \delta$, saadaan yhtälön (10) mukainen yhteys, joka on esitetty kuvassa 2.8 kolmella erilaisella kalvon resistiivisyyden arvolla (vertaa kuva 2.6).



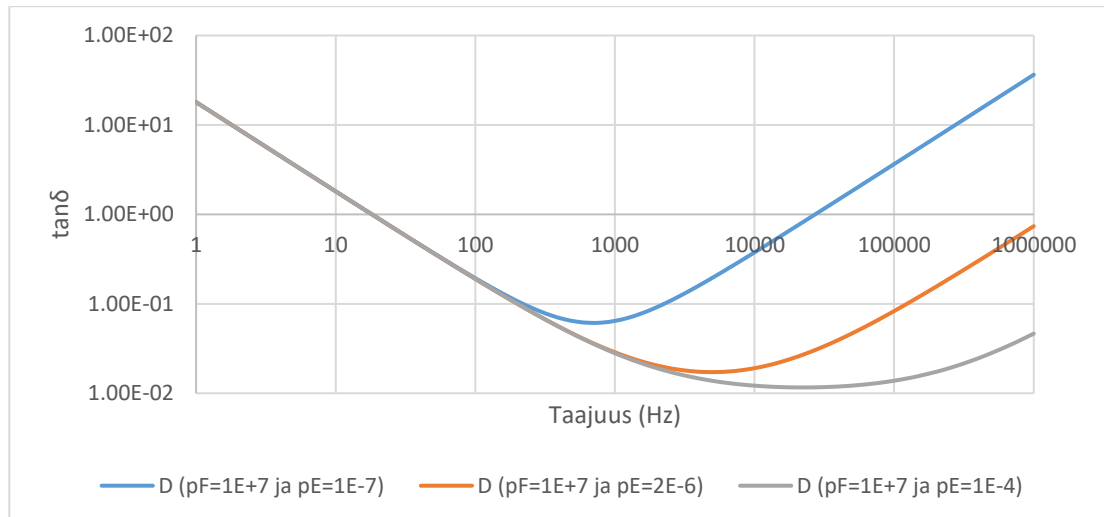
Kuva 2.8. Häviökerroin $\tan \delta$ taajuuden funktiona sarjaan- ja rinnankytkentämallissa kolmella eri kalvon resistiivisyyden arvolla, kun permittiivisyys saa vakioarvot $\varepsilon'_F = 100$ ja $\varepsilon''_F = 1$ eli kun todellinen $\tan \delta = 0,01$.

Kun (kulma)taajuus on suuri, yhtälön (10) taajuudesta riippuva termi on hyvin pieni ja taajuudesta riippumaton termi hallitsee. Vastaavasti, kun taajuus on pieni, alkaa taajuudesta riippuva termi hallita. Kuvassa 2.8 on huomioitava, että häviökerroin saa saman arvon sekä sarjaan-, että rinnankytkentämallissa, sillä häviökerroin lasketaan kummassakin tapauksessa [13] samasta kaavasta, joten C_s - ja C_p -moodissa häviökertoimen kuvaajat ovat samat. Tämä pätee sekä siihen tapaukseen, jossa ei oteta huomioon elektrodien resistanssia (kuva 2.8), että tapaukseen, jossa näin tehdään (kuva 2.9).

Kun ohutkalvokomponentin impedanssista (yhtälö 16) lasketaan dielektrinen häviökerroin $\tan \delta$, saadaan yhtälön (22) avulla lauseke

$$\tan \delta = \omega \frac{R_E \varepsilon_0 S}{d_F} \left(\varepsilon'_F + \frac{(\varepsilon''_F)^2}{\varepsilon'_F} \right) + \frac{1}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon'_F} \left(\frac{R_E S}{\rho_F^2 d_F} + \frac{1}{\rho_F} \right) + \frac{\varepsilon''_F}{\varepsilon'_F} \left(\frac{2 R_E S}{\rho_F d_F} + 1 \right). \quad (24)$$

Kuvassa 2.9 on esitetty yhtälön (24) mukainen häviökerroin taajuuden funktiona kolmella erilaisella elektrodin resistiivisyyden arvolla ($10^{-7} \Omega\text{m}$, $2 \cdot 10^{-6} \Omega\text{m}$ ja $10^{-4} \Omega\text{m}$) kalvon resistiivisyyden pysyessä vakiona.



Kuva 2.9. Häviökerroin $\tan \delta$ sarja- ja rinnankytkentämallissa kolmella eri elektrodien resistiivisyyden arvolla, kun permittiivisyys saa vakioarvot $\epsilon'_F = 100$ ja $\epsilon''_F = 1$ eli kun todellinen $\tan \delta = 0,01$. Kalvon resistiivisyytenä on käytetty arvoa $10^7 \Omega\text{m}$.

Kuvasta 2.9 huomataan, että molempien moodien häviökertoimet kasvavat selvästi asetetusta vakioarvosta $\tan \delta = 0,01$ matalilla ja korkeilla taajuuksilla. Kun (kulma)taajuus on lähellä nollaa, yhtälön (24) ensimmäinen termi on lähes nolla ja keskimäinen termi kasvaa hyvin suureksi. Tämä selittää sen, miksi häviökerroin kasvaa voimakkaasti pienillä taajuuksilla. Suurilla taajuuksilla ensimmäinen termi kasvaa ja toinen termi taas lähestyy nollaa, jonka seurauksena häviökerroin kasvaa suureksi myös korkeilla taajuuksilla. Keskitäajuuksilla häviökerroin lähestyy materiaalin todellista häviökertoimen arvoa.

Kaikissa elektroniikan komponenteissa on aina ns. parasiittisiä lisiä, esimerkiksi kondensaattorissa sarja- ja rinnakkaisresistansseja ja sarjainduktansseja. Nämä monimutkaisetkin lisäosat voidaan usein kuitenkin palauttaa yksinkertaisemmaksi piiriksi, kuten edellä kuvia 2.4 ja 2.5 vertailemalla nähdään. Näistä voi kuitenkin syntyä pientä virhettä mittaustuloksiin. Mittarin kalibroimisella virhe pyritään minimoimaan.

Kuten kuvista 2.6–2.9 nähdään, dielektristen parametrien ϵ'_F ja $\tan \delta$ suoraviivainen mittaaminen voi olla harhaanjohtavaa. Esimerkiksi kuvassa 2.6 suhteellisen permittiivisyyden ϵ'_F todellinen arvo oli 100, mutta mittari saattaa antaa pienillä taajuuksilla arvon 1000000000. Jos mittaria siis uskotaan sokeasti, saatetaan päätyä todella suuriin virheisiin. Tämä täytyy siis pitää mielessä, kun mietitään mittaustulosten oikeellisuutta. On kuitenkin myös muistettava, että todellisuudessa dielektriset parametrit ϵ'_F ja $\tan \delta$ ovat voimakkaasti taajuusriippuvia, vaikka kuvissa 2.6–2.9 niille oletettiin vakioarvot $\epsilon'_F = 100$ ja $\tan \delta = 0,01$. Tämän vuoksi saattaa olla haastavaa päätellä, mitkä olisivat niiden todelliset arvot.

3. MITTAUSJÄRJESTELYT

3.1. Mitattavat näytteet

Työssä mitatut kondensaattorit on valmistettu kasvattamalla yksikiteiselle substraatille ensin perovskittioksidista muodostuva pohjaelektrodi ja ferrosähköinen kalvo pulssilaserkasvatuksella. Kondensaattorirakenne on muodostettu kasvattamalla ferrosähköisen kalvon pintaan platinasta koostuva kuvioitu kalvo samalla menetelmällä. Mittauksissa käytettiin kahta eri näytettä, PTO ja PSN, joiden keskeiset ominaisuudet on lueteltu alla.

Näyte 1 PTO:

Materiaali: (001) PbTiO_3 (lyijytitanaatti)

Pohjaelektrodi: SrRuO_3 (strontiumrutenaatti)

Substraatti: (001) SrTiO_3 (strontiumtitanaatti)

Kalvon paksuus: 200 nm

Pohjaelektrodin paksuus: 60 nm

Elektrodien pinta-ala: $0,19635 \text{ mm}^2$

Näyte 2 PSN:

Materiaali: (111) $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (lyijyskandiumniobaatti)

Pohjaelektrodi: SrRuO_3 (strontiumrutenaatti)

Substraatti: (111) SrTiO_3 (strontiumtitanaatti)

Kalvon paksuus: 300 nm

Pohjaelektrodin paksuus: 30 nm

Elektrodien pinta-ala: $0,19635 \text{ mm}^2$

3.2. Mittausjärjestelyt

Komponenttien impedanssi mitattiin LCR-mittarilla (Keysight E4980AL Precision LCR Meter) ja sähköiset kontaktit muodostettiin neulamaisten mittauspäiden avulla elektrodien välille. PTO-näytteen impedanssi mitattiin huoneen lämpötilassa. PSN-näyte mitattiin lämpötilavälillä 100 K – 600 K (50 K välein) lämpötilakammion (Linkam TS600) avulla. Impedanssi mitattiin taajuusalueella 100 Hz – 1 MHz käyttämällä ac-testisignaalin amplitudia 50 mV. Käytetty LCR-mittari on esitetty kuvassa 3.1.

Mittarin toimintaperiaate on lyhykäisyydessään se, että mittari syöttää piiriin amplitudiltaan ja taajuudeltaan tunnetun sinimuotoisen jännitteen ja mittari laskee syntyvän virran amplitudin sekä jännitteen ja virran välisen vaihe-eron ja laskee näiden arvojen perusteella impedanssin.

Kuten jo edellä todettiin, on kaikissa elektroniikan komponenteissa sekä resistiivinen että reaktiivinen osa parasiittisten lisien vuoksi. Niinpä vastuksissa on aina mukana epätoivottu reaktiivinen osa ja kondensaattoreissa ja keloissa epätoivottu resistiivinen osa. Tästä seuraa, että elektroniikan komponentille on olemassa kolme eri arvoa: ideaalinen, todellinen ja mitattu. Kun mitataan komponentin impedanssia, on ymmärrettävä mitä nämä kolme arvoa ovat. Ideaalinen arvo on komponentin impedanssi ilman parasiittisiä lisiä. Tällöin myös oletetaan, että komponentilla ei ole taajuusriippuvuutta. Todellinen arvo taas ottaa huomioon komponentin parasiittiset

lisät. Todellinen impedanssin arvo edustaa siis arvoa, joka esiintyy reaalimaailmassa. Todellinen arvo on myös taajuusriippuvainen. Mitattu arvo taas on mittalaitteen ilmoittama impedanssin arvo. Se siis sisältää aina mittalaitteen epätarkkuuksia, joten se eroaa todellisesta arvosta enemmän tai vähemmän. Se myös vaihtelee mittaukserrasta toiseen. Tavoitteena on tietenkin, että mitattu arvo olisi mahdollisimman lähellä todellista arvoa.

Komponentin mitattu impedanssin arvo riippuu monista mittausolosuhteista kuten testitaajuudesta ja testisignaaliasosta. Taajuusriippuvuus on yhteistä kaikille reaalimaailman komponenteille johtuen parasiittisistä lisistä. Kaikki parasiittiset lisät eivät vaikuta oleellisesti komponentin arvoon, mutta tärkeimmät lisät määrittävät usein komponentin taajuusominaisuudet.

Myös materiaalin permittiivisyys voi riippua taajuudesta. Esimerkiksi toinen mitatuista materiaaleista on ferrosähköinen relaksori ($\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$), jonka permittiivisyys on usein hyvin taajuusriippuvainen tietyissä lämpötiloissa. Materiaalin polarisaatiomekanismit määräävät sen taajuusriippuvuutta.

Mittauksissa kävi myös ilmi, miten herkkiä mittaukset olivat käytetyille neuiloille. Saatiin siis suuria vaihteluita mittauksiloksiin, kun vaihdettiin neuvoja mittauksen välillä.

Myös AC-testisignaaliaso saattaa vaikuttaa joidenkin komponenttien käyttäytymiseen. Esimerkiksi keraamiset kondensaattorit ovat testisignaali-riippuvaisia. Ferrosähköiset materiaalit ovat hyvin epälineaarisia ja tarpeeksi iso testisignaali vaikuttaa niiden permittiivisyyteen. Työssä testisignaali valittiin mahdollisimman pieneksi, jotta testisignaalin vaikutus permittiivisyyteen saataisiin minimoitua. Mittarin alhaisimmilla testisignaaliampplitudeilla (5 mV – 10 mV) mittauksiloksissa esiintyi vaihtelua ja mittauksen epätarkkuus kasvoi. Mittausamplitudilla 50 mV saavutettiin stabiilit tulokset ja samalla mittaukseen käytettävä sähkökenttä pysyi vielä kohtuullisen pienenä. Myös DC-biastaso saattaa vaikuttaa joidenkin komponenttien impedanssikäyttäytymiseen. Työssä käytettiin DC-jännitteelle arvoa 0 V.

Muita tekijöitä, jotka saattavat vaikuttaa impedanssin mitattuun arvoon, ovat esimerkiksi lämpötila, kosteus, magneettikentät, valo, ilmanpaine, värinä ja mittaus-ajankohta.



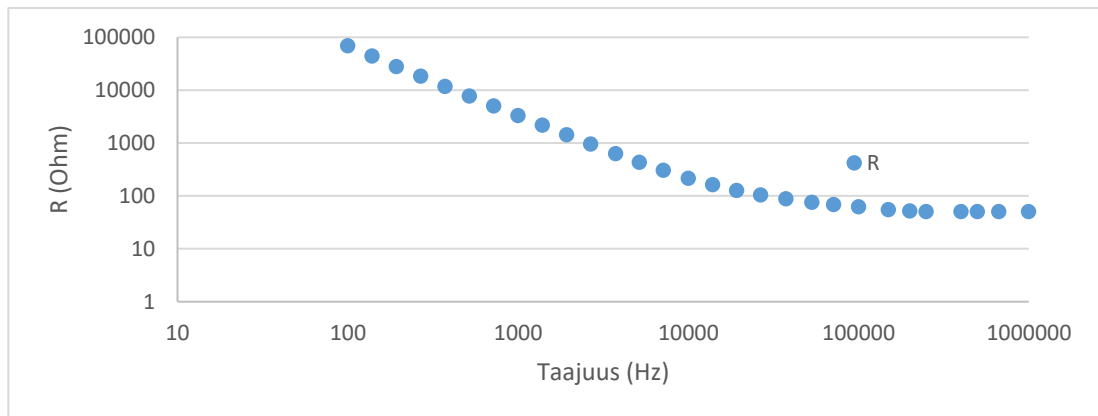
Kuva 3.1. Työn impedanssimittauksissa käytetty mittalaite (Keysight E4980AL Precision LCR Meter).

4. TYÖN TULOKSET JA ANALYSOINTI

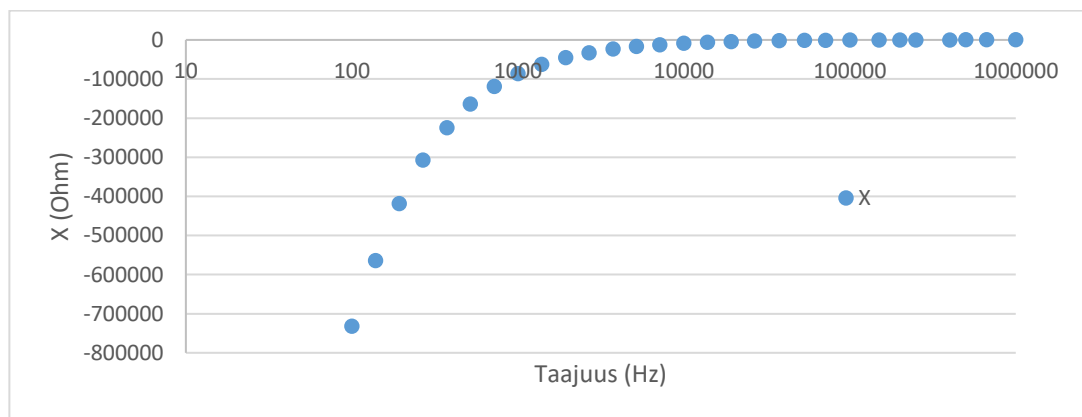
Kummastakin näytteestä PbTiO_3 ja $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ määritettiin permittiivisyyden reaalikomponentti ε' ja imaginäärikomponentti ε'' sekä häviökerroin $D = \tan \delta$ taajuuden funktiona sarjaankytkentä- (C_s - D) ja rinnankytkentämalleilla (C_p - D) käyttäen hyväksi mitattuja impedanssin $Z^* = R - jX$ arvoja. Lisäksi arvioitiin elektrodien ja kontaktien aiheuttaman resistanssin R_E vaikutusta sovittamalla häviökertoimen $\tan \delta$ kuvaajaan C - R_F - R_E -mallin mukainen käyrä.

4.1. Ferrosähköinen PbTiO_3 -kondensaattori

PbTiO_3 -kondensattorin yli mitatun impedanssin reaali- ja imaginäärikomponentit R ja X on esitetty taajuuden funktiona kuvissa 4.1 ja 4.2. Kaikki mittaukset on tehty huoneen lämpötilassa.



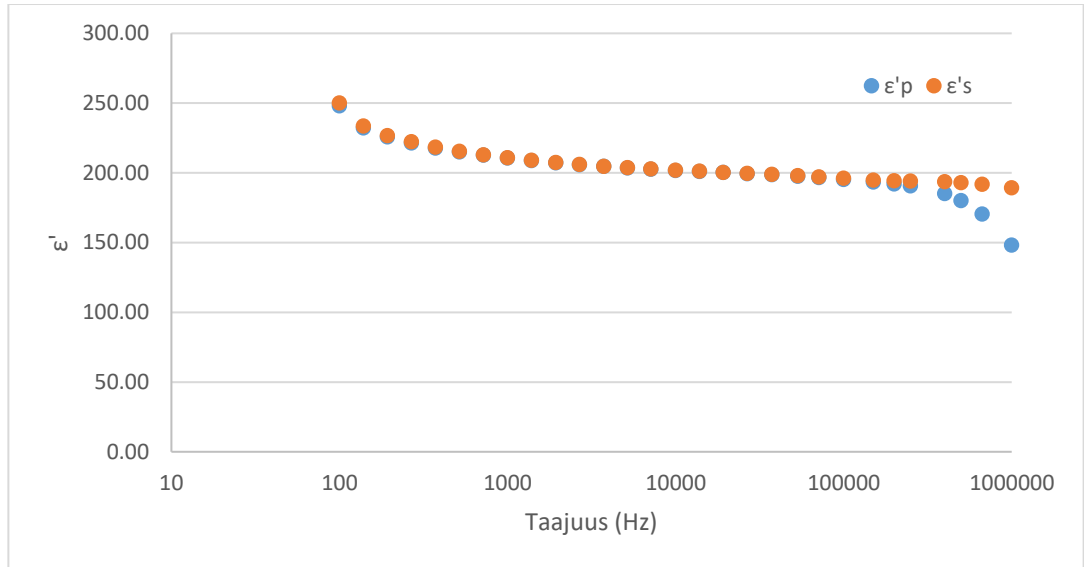
Kuva 4.1. PbTiO_3 -kondensattorin impedanssin reaali-osa R taajuuden funktiona.



Kuva 4.2. PbTiO_3 -kondensattorin impedanssin imaginääri-osa X taajuuden funktiona.

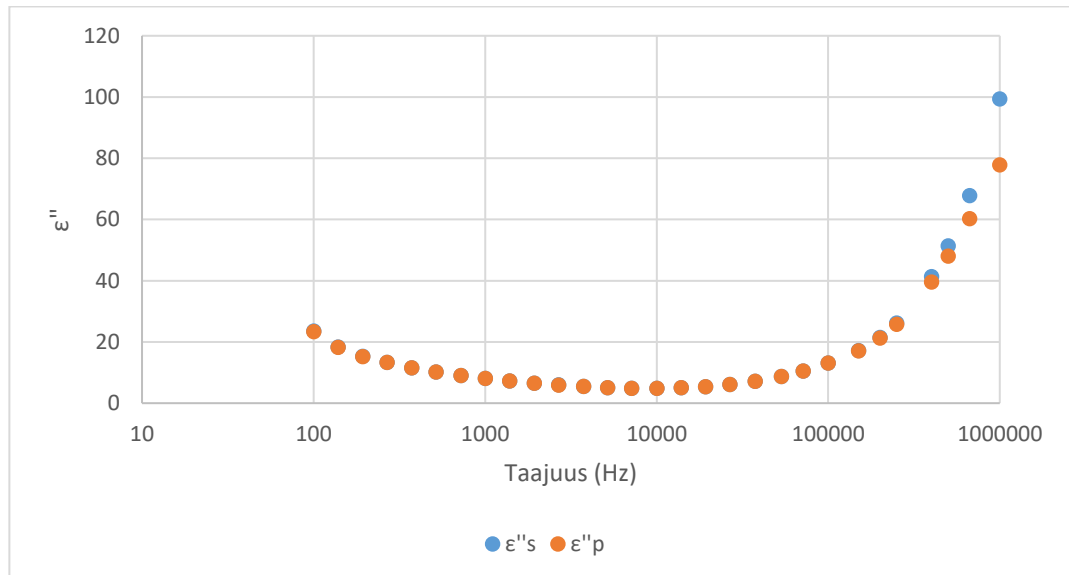
Impedanssista (kuvat 4.1. ja 4.2) yhtälöiden (2), (3), (4), (6), (8) ja (10) avulla määritetyt dielektriset arvot ε' , ε'' ja $\tan \delta$ on esitetty taajuuden funktiona kuvissa 4.3, 4.4 ja 4.5. Koska rinnankytkennän yhtälöissä (9) ja (10) esiintyvää kalvon resistiivisyyttä ρ_F ei ole määritetty, rinnankytkennän häviöt (kuva 4.5) ja

permittiivisyyden imaginääriosaa ϵ_p'' (kuva 4.4) on määritetty hyödyntäen pelkästään mitattuja impedanssiparametreja (R ja X).

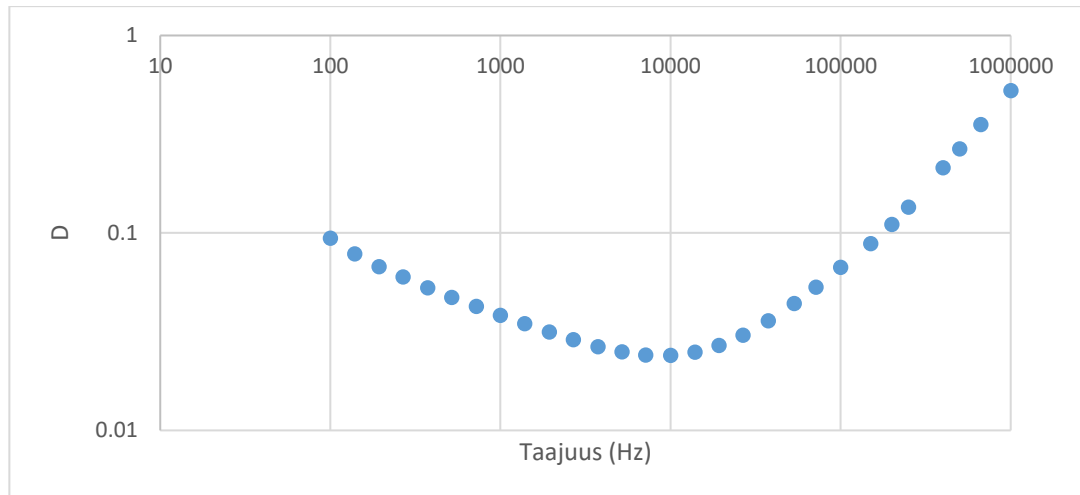


Kuva 4.3. PbTiO₃-kondensattorin ϵ' :n kuvaajat sarjaan- ja rinnankytkentämalleilla taajuuden funktiona huoneen lämpötilassa.

Kuvasta 4.3. nähdään, että rinnankytkentämallin mukaan laskettu suhteellinen permittiivisyys laskee korkeilla taajuuksilla (>200 kHz) elektrodien resistiivisyyden vaikutuksesta (vertaa kuvaan 2.7). Myös matalilla taajuuksilla molempien mallien mukainen permittiivisyys lähtee kasvamaan.



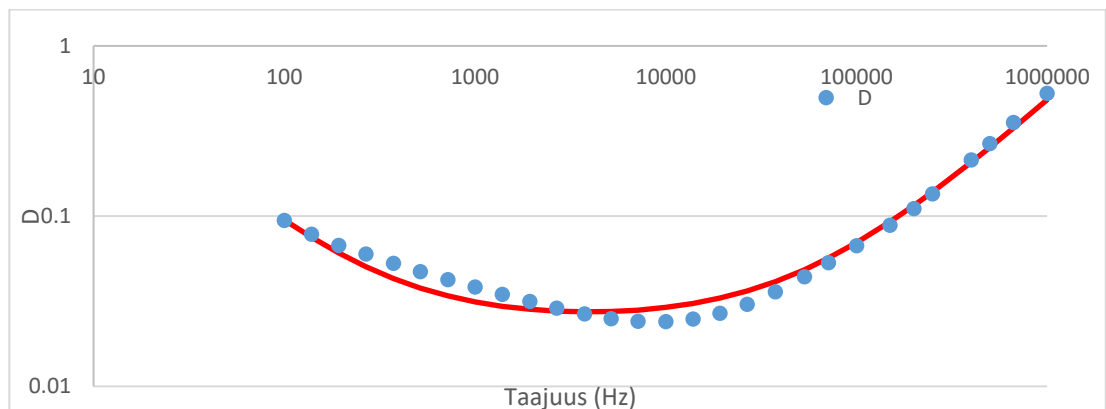
Kuva 4.4. PbTiO₃-kondensattorin ϵ'' :n kuvaajat sarjaan- ja rinnankytkentämalleilla taajuuden funktiona huoneen lämpötilassa.



Kuva 4.5. PbTiO_3 -kondensattorin häviökerroin $D = \tan \delta$ taajuuden funktiona huoneen lämpötilassa.

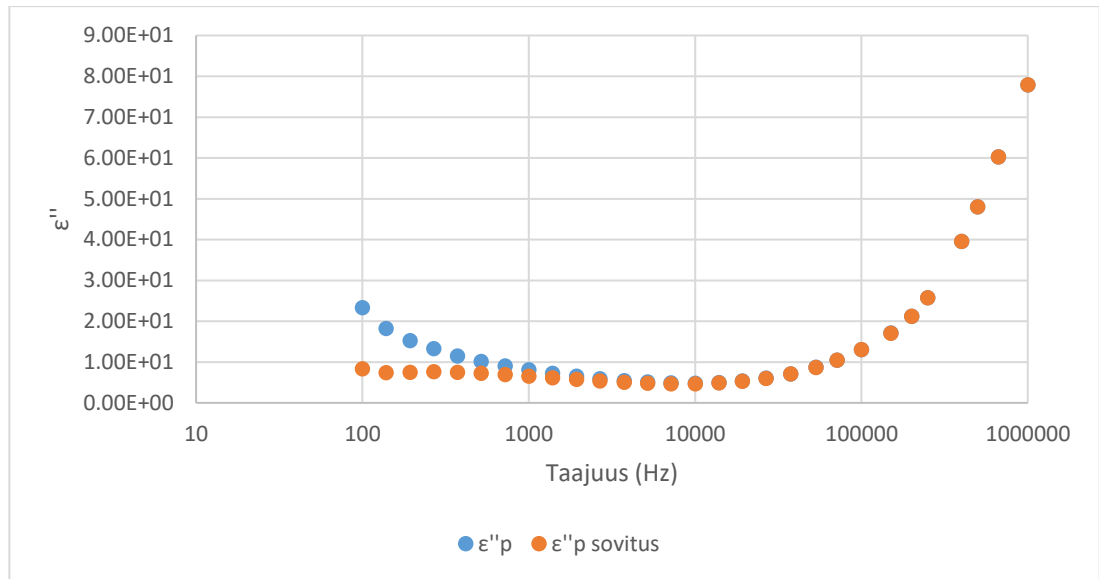
Kuvassa 4.5 näkyy elektrodien resistiivisyyden vaikutus, joka huomataan kun verrataan kuvan 4.5 muotoa kuvaajan 2.9 muotoon. Pienillä ja suurilla taajuuksilla saadaan suurempia häviökertoimen arvoja. Kuvan 4.5 mukaista häviöiden käyttäytymistä ei siten voida selittää pelkästään kappaleiden 2.3.1 ja 2.3.2 mukaisten mallien avulla.

R_E :n ja ρ_F :n vaikutuksen arviointi tehtiin käyränsovituksella (kuva 4.6). Kuvassa 4.6 on esitetty kuvan 4.5 häviökerroin ja siihen yhtälön (24) mukaisesti sovitettu käyrä (punainen) taajuuden funktiona. Sovitus tehtiin silmämääräisesti asettamalla vakioarvot neljälle eri parametrille (ϵ' , ϵ'' , R_E , ρ_F) siten, että arvot olivat linjassa kuvien 4.3–4.5 kanssa ja resistanssit saivat fysikaalisesti mielekkäitä arvoja. Sovituksen tuloksena saadut parametrit on lueteltu Taulukossa 1.

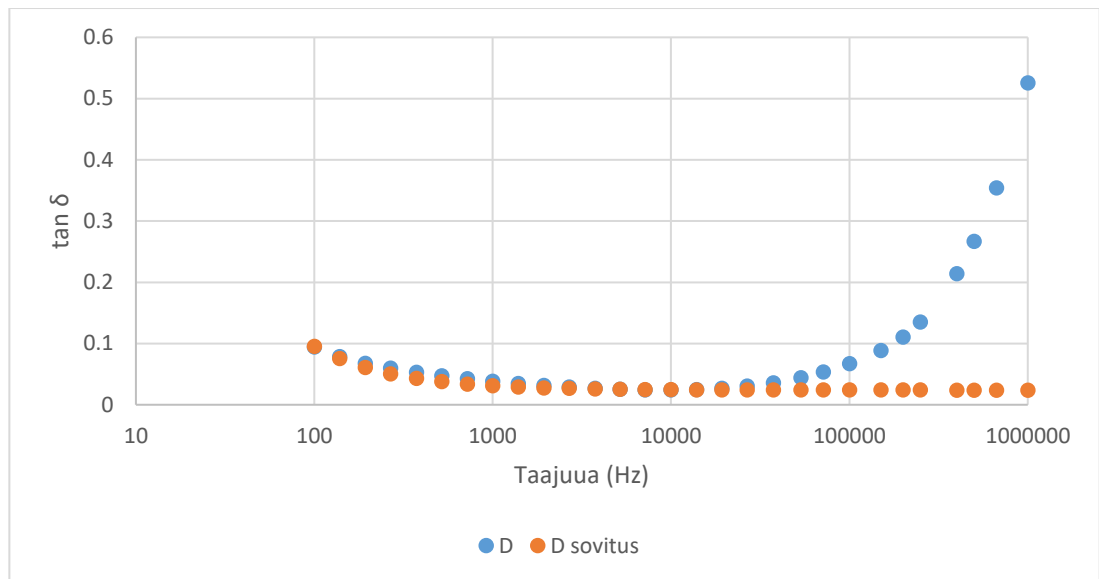


Kuva 4.6. R_E :n vaikutuksen arviointi sovittamalla häviökertoimen kuvaaja.

Kuvissa 4.7 ja 4.8 on vielä esitetty ϵ_p'' ja $\tan \delta$ rinnankytkentämallissa, kun niiden laskennassa on huomioitu parametrien ϵ' , ϵ'' ja ρ_F sovitetut arvot. On siis käytetty yhtälöitä (9) ja (10), joissa on nyt asetettu $\epsilon' = 210$, $\epsilon'' = 5$ ja $\rho_F = 1,2 \cdot 10^7 \Omega\text{m}$.



Kuva 4.7. PbTiO₃-kondensattorin ϵ'' :n kuvaaja rinnankytkentämallilla taajuuden funktiona huoneen lämpötilassa, kun laskennassa on käytetty sovitukselta saatuja arvoja $\epsilon' = 210$, $\epsilon'' = 5$ ja $\rho_F = 1,2 \cdot 10^7 \Omega\text{m}$. Siniset pisteet kuvaavat suoraan impedanssista laskettua ϵ'' :n arvoa (kuva 4.4).



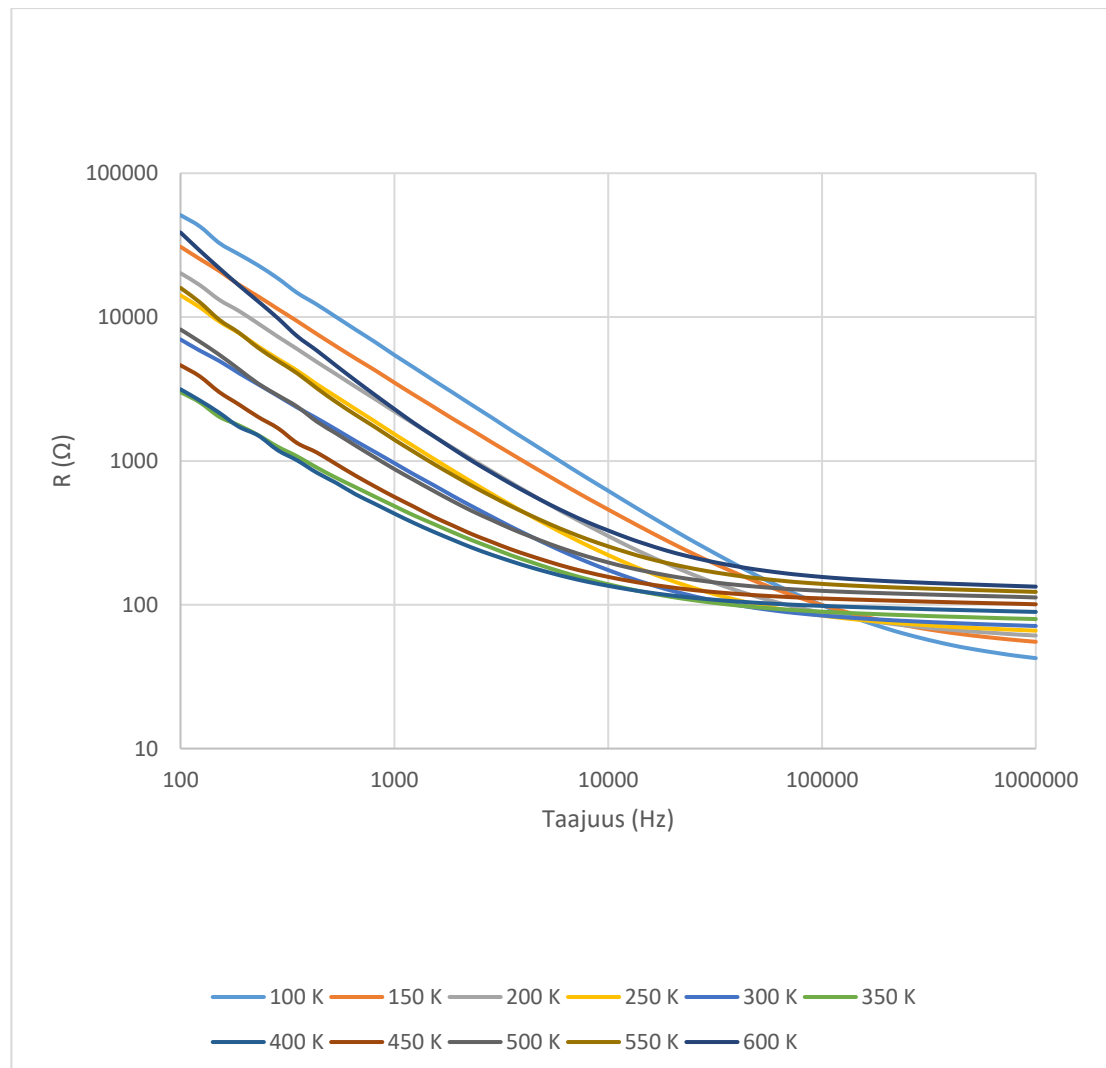
Kuva 4.8. PbTiO₃-kondensattorin häviökerroin $D = \tan \delta$ taajuuden funktiona huoneen lämpötilassa, kun laskennassa on käytetty sovitukselta saatuja arvoja $\epsilon' = 210$, $\epsilon'' = 5$ ja $\rho_F = 1,2 \cdot 10^7 \Omega\text{m}$. Kuvassa on myös pelkästään impedanssin avulla laskettu häviökertoimen kuvaaja (siniset pisteet, kuva 4.5).

Kun verrataan kuvaa 4.4 kuvaan 4.7, huomataan, että kuvaajat ovat pieniä taajuuksia lukuun ottamatta lähes samat. Niinpä sovitusarvo $\rho_F = 1,2 \cdot 10^7 \Omega\text{m}$ on kohtalaisen hyvä. Sama havainto pätee pääosin myös häviökertoimen $\tan \delta$ tapauksessa, mikä nähdään, kun vertaillaan kuvia 4.5. ja 4.8. Nyt ero on suurimmillaan suurilla taajuuksilla, jossa rinnankytkennässä huomioimatta jäävä R_E alkaa dominoida.

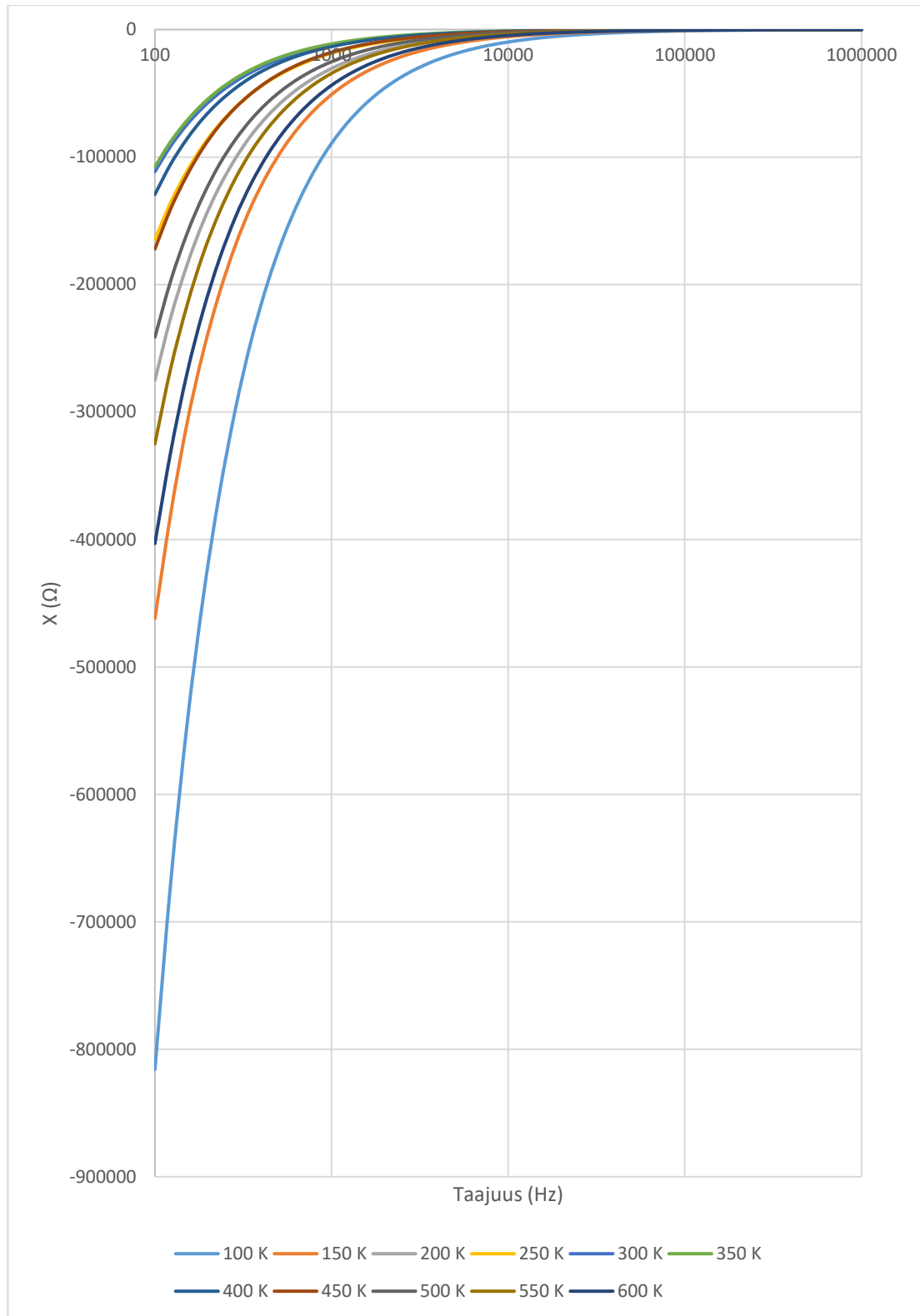
4.2. Ferrosähköinen relaksori $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ -kondensaattori

Tutkitaan seuraavaksi $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ -kondensaattorin ominaisuuksia taajuuden ja lämpötilan funktiona. Esitetään aluksi impedanssin reaali- ja imaginäärikomponentti eli R ja X taajuuden funktiona kaikille lämpötiloille 100 K – 600 K. Tämän jälkeen esitetään mittaustuloksista lasketut dielektriset arvot eli suhteellisen permittiivisyyden reaalikomponentti ϵ' ja imaginäärikomponentti ϵ'' sekä häviökerroin $D = \tan \delta$ lämpötilan funktiona sarjaankytkentä- (C_s - D) ja rinnankytkentämalleilla (C_p - D) muutamalla eri taajuudella. Lopuksi esitetään käyrien sovituksista saadut arvot ϵ' , ϵ'' , R_E ja ρ_F lämpötilan funktiona.

Aloitetaan siis impedanssin reaali- ja imaginääriosan kuvaajista, jotka on esitetty alla (kuvat 4.9 ja 4.10) taajuuden funktiona eri lämpötiloissa.

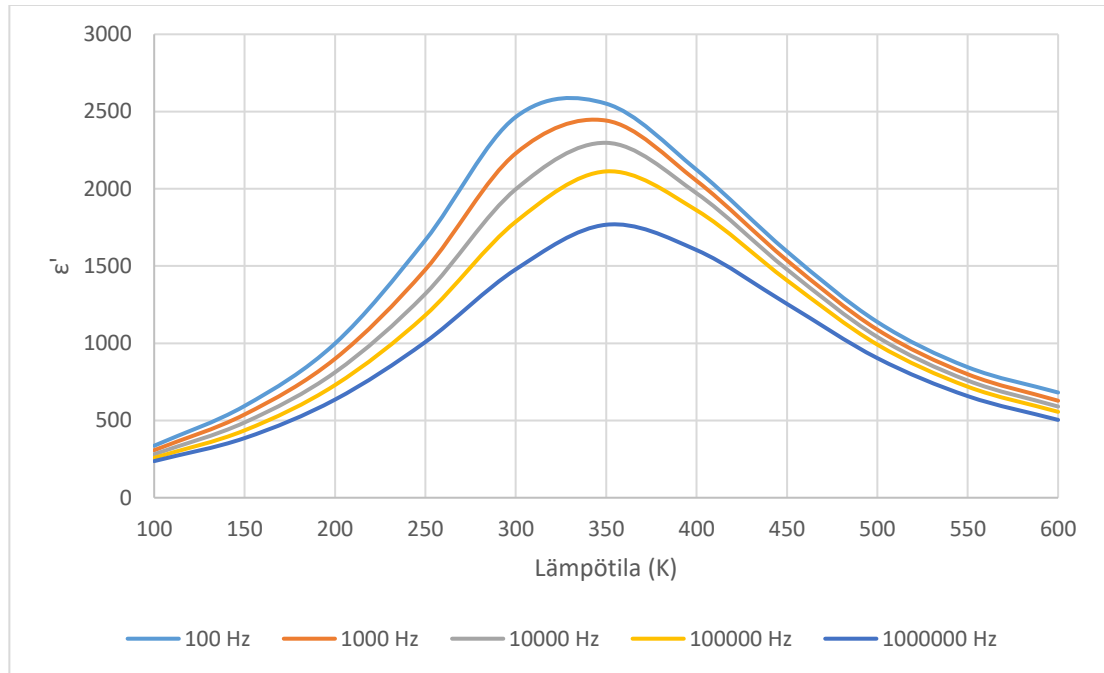


Kuva 4.9. $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ -kondensaattorin impedanssin Z^* reaalikomponentti R taajuuden funktiona eri lämpötiloissa.

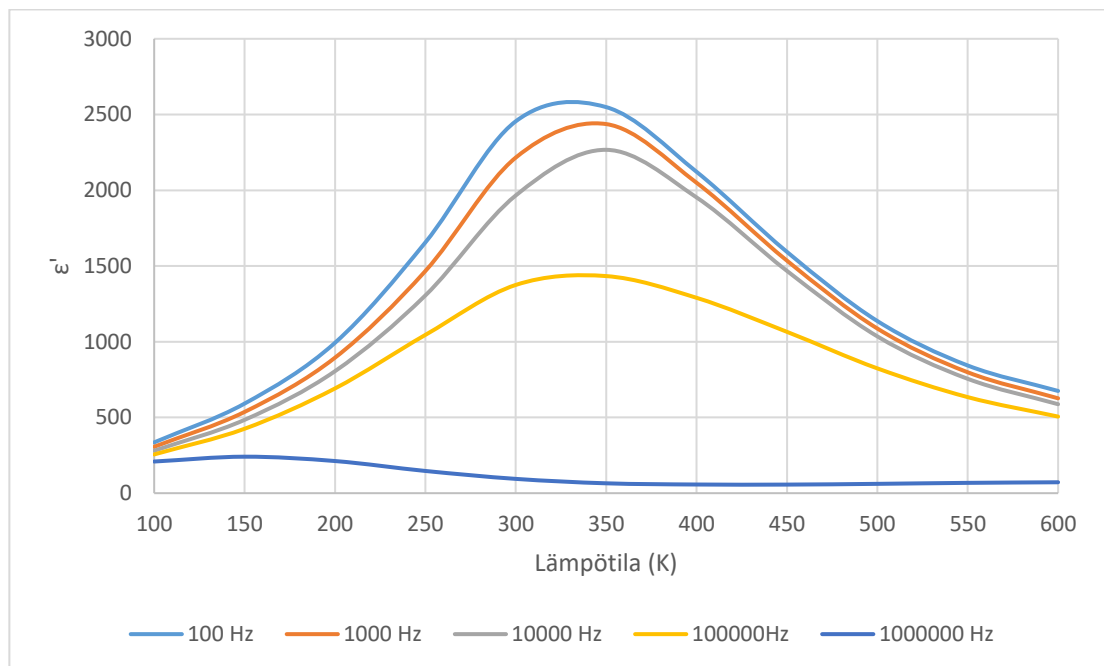


Kuva 4.10. $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ -kondensattorin impedanssin Z^* imaginäärikomponentti X taajuuden funktiona eri lämpötiloissa.

Seuraavassa on esitetty (kuvat 4.11–4.15) permittiivisyyden reaalikomponentti ε' ja imaginäärikomponentti ε'' sekä häviökerroin $D = \tan \delta$ lämpötilan funktiona sarjaankytkentä- (C_s - D) ja rinnankytkentämalleilla (C_p - D) muutamalla eri taajuudella.

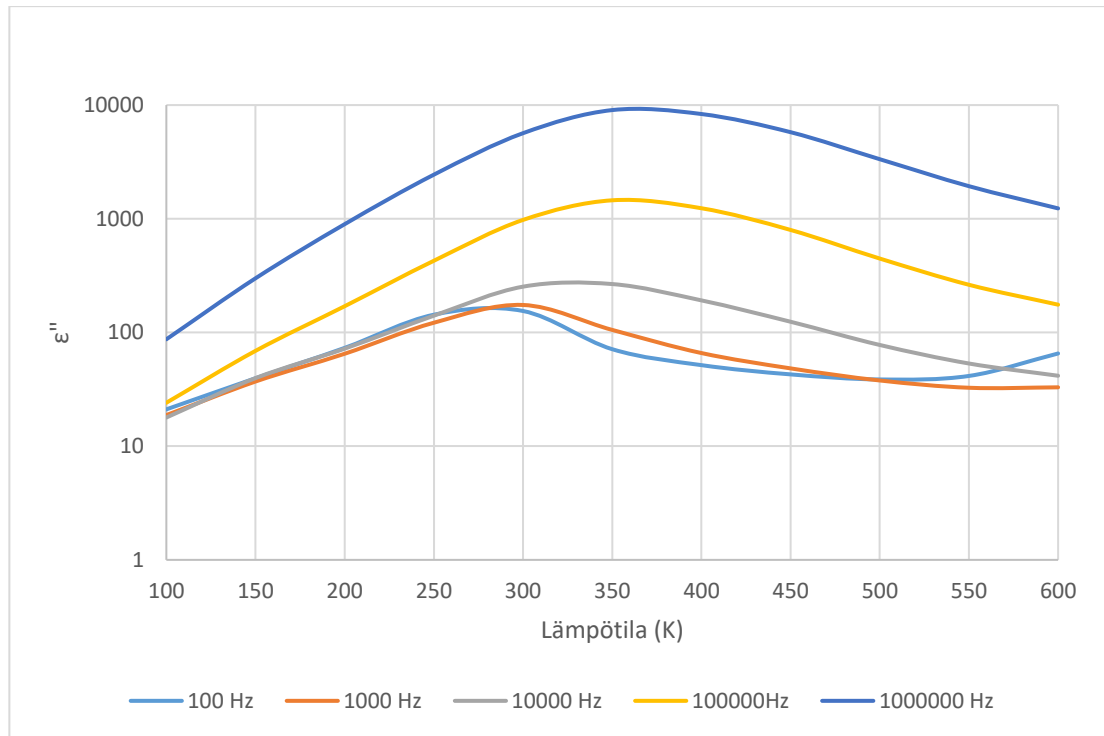


Kuva 4.11. $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ -kondensattorin ϵ' lämpötilan funktiona taajuuksilla 10^2 – 10^6 Hz *Cs*-moodissa.

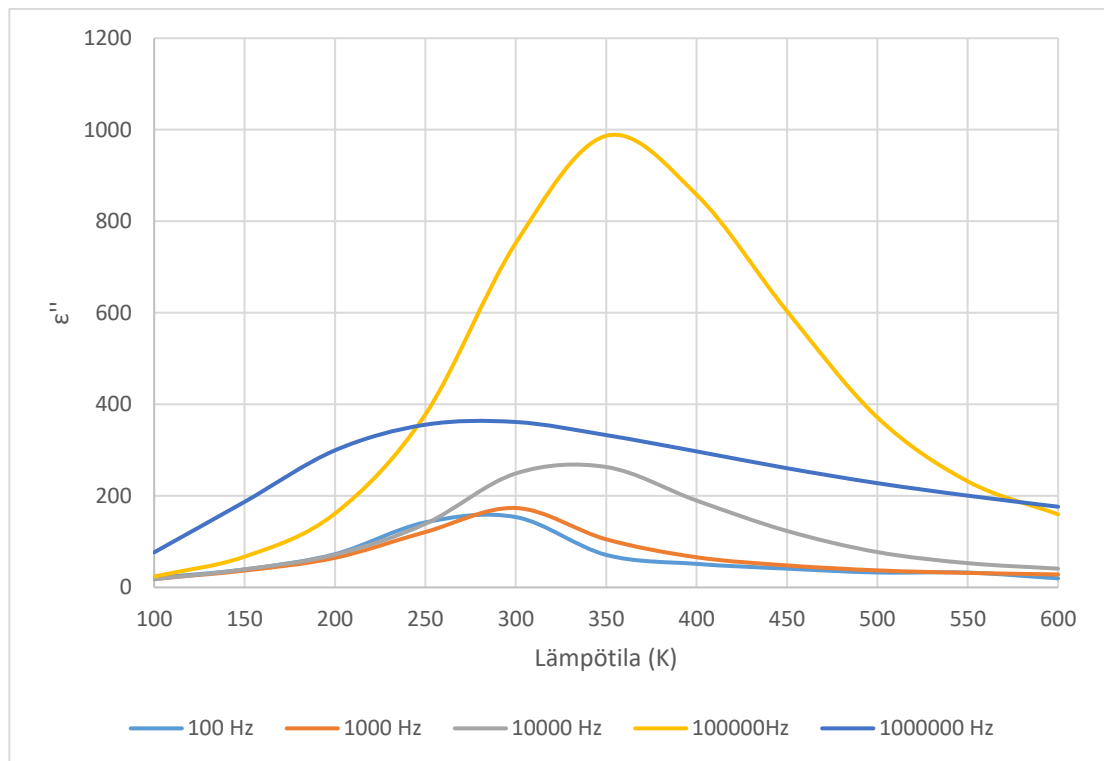


Kuva 4.12. $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ -kondensattorin ϵ' lämpötilan funktiona taajuuksilla 10^2 – 10^6 Hz *Cp*-moodissa.

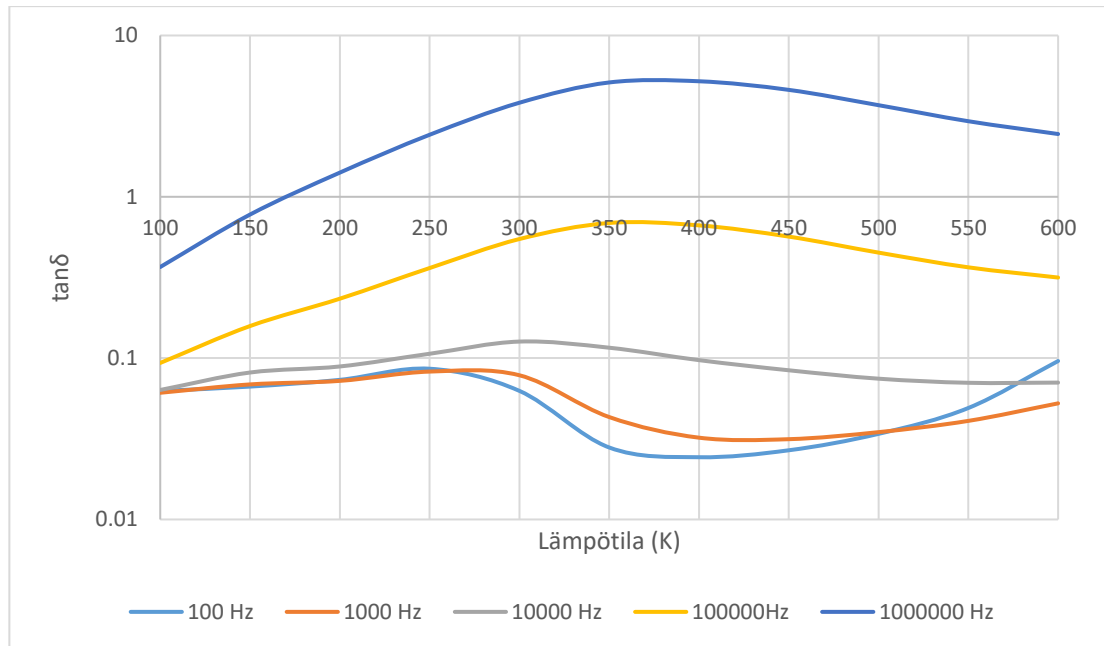
Kuvista 4.11 ja 4.12 nähdään, että Curie-piste sijaitsee 300 K:n ja 350 K:n välissä. Huomataan myös, että suhteellisen permittiivisyyden arvoon vaikuttaa voimakkaasti paitsi lämpötila, myös taajuus. Kuvan 4.12 permittiivisyyden voimakas pieneneminen korkeilla taajuuksilla selittyy resistanssin R_E vaikutuksella.



Kuva 4.13. $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ -kondensattorin ε'' lämpötilan funktiona taajuuksilla 10^2 – 10^6 Hz C_s -moodissa.



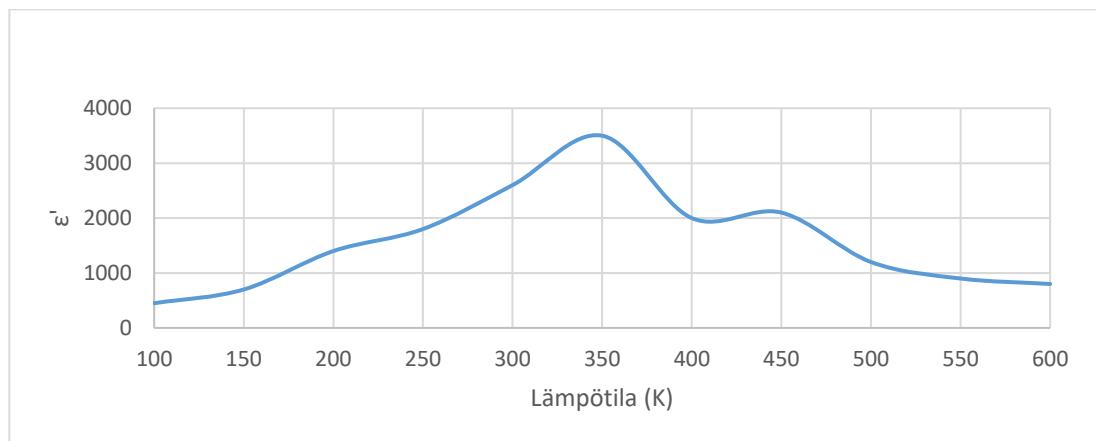
Kuva 4.14. $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ -kondensattorin ε'' lämpötilan funktiona taajuuksilla 10^2 – 10^6 Hz C_p -moodissa.



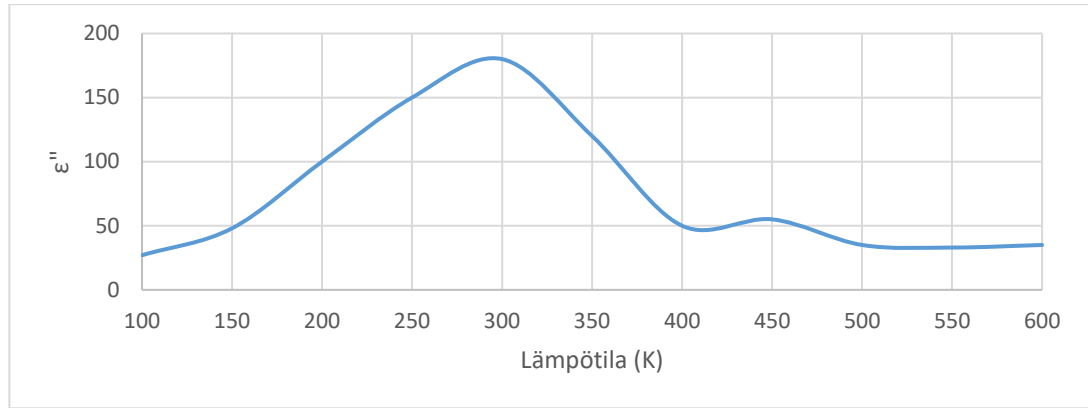
Kuva 4.15. $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ -kondensattorin häviökerroin $\tan \delta$ lämpötilan funktiona taajuuksilla 10^2 – 10^6 Hz.

Myös kuvista 4.13 – 4.15 huomataan voimakas lämpötila- ja taajuusriippuvuus. Suurimmat ϵ'' :n ja $\tan \delta$:n arvot saatiin suurilla taajuuksilla ja suurin piirtein huoneenlämpötilassa.

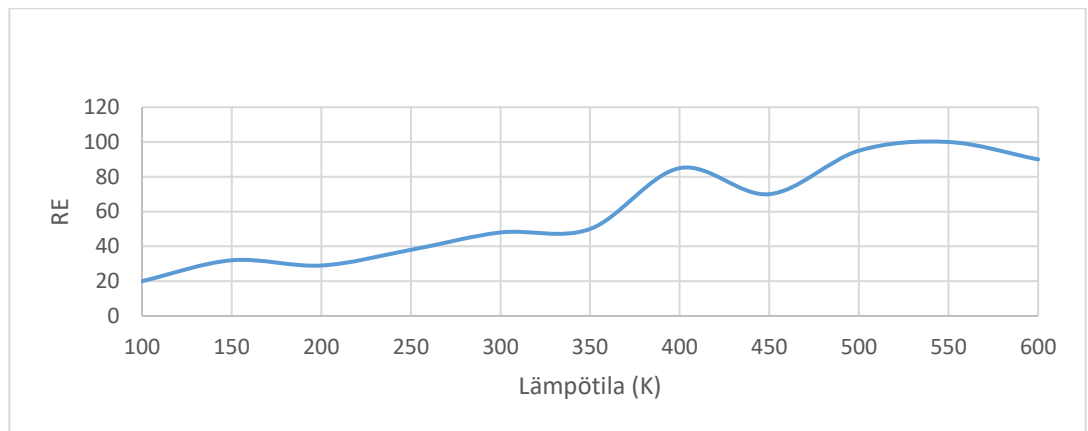
Työssä pyrittiin myös löytämään käyrät, jotka vastaisivat mahdollisimman hyvin mitattuja mittauspisteitä eli suoritettiin mittauspisteiden sovitus. Esitetään seuraavaksi taulukot (taulukko 1 ja taulukko 2) ja kuvaajat (kuvat 4.16 – 4.19) sovitusarvoista eli käyrien sovituksista saadut arvot ϵ' , ϵ'' , R_E ja ρ_F lämpötilan funktiona. Annetaan myös muutama sovituskäyrä esimerkkinä (kuvat 4.20 – 4.22).



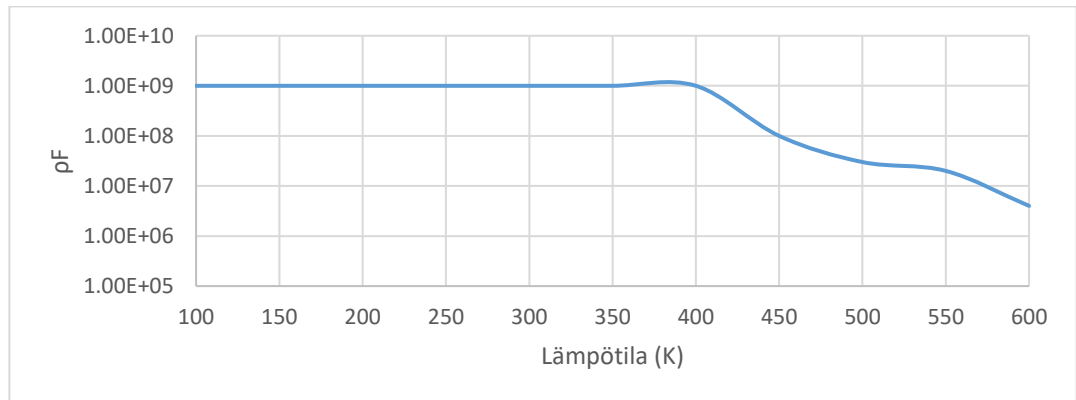
Kuva 4.16. $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ -kondensattorin permittiivisyyden ϵ' sovitusarvot lämpötilan funktiona.



Kuva 4.17. $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ -kondensattorin permittiivisyyden ϵ'' sovitusarvot lämpötilan funktiona.

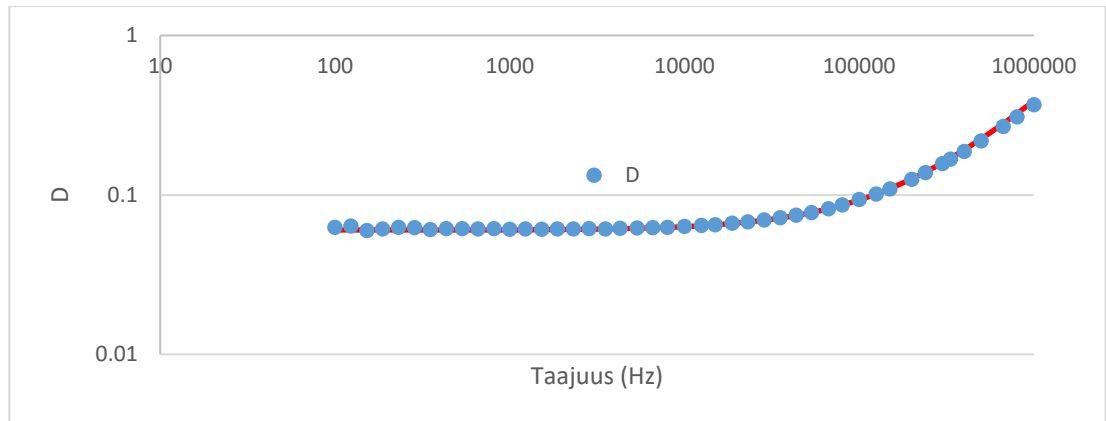


Kuva 4.18. $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ -kondensattorin elektrodien resistanssin R_E sovitusarvot lämpötilan funktiona

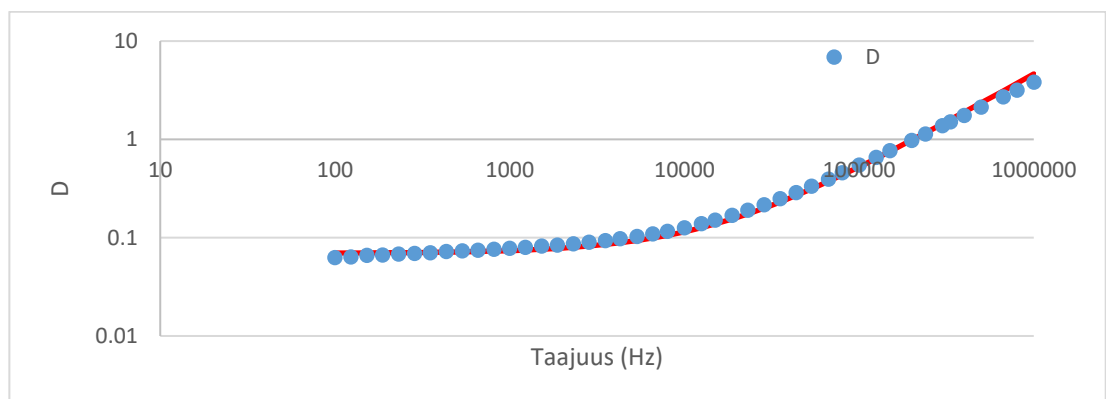


Kuva 4.19. $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ -kondensattorin eristekalvon resistiivisyyden ρ_F sovitusarvot lämpötilan funktiona.

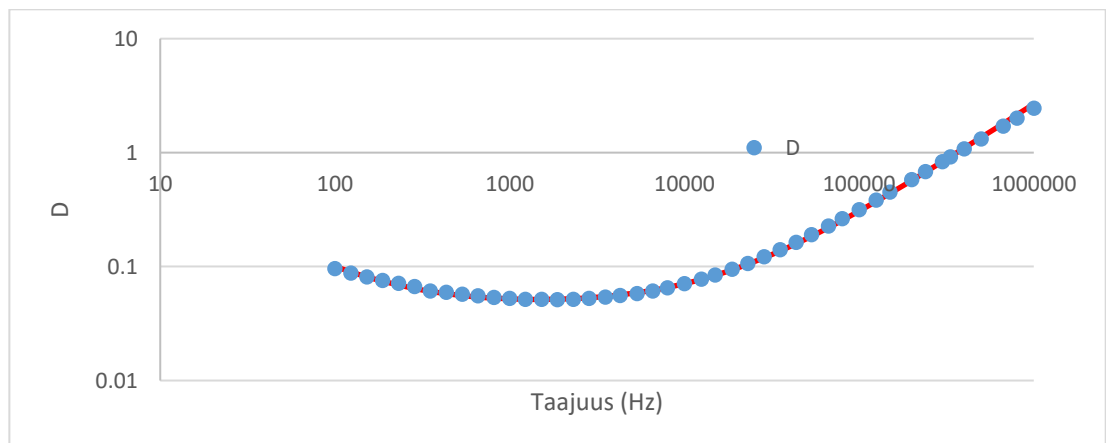
Seuraavassa on vielä esitetty $\tan \delta$ -sovituskäyrät ja vastaavat mittauspisteistä lasketut arvot lämpötiloissa 100 K, 300 K ja 600 K (kuvat 4.20 – 4.22) taajuuden funktiona.



Kuva 4.20. $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ -kondensattorin sovituskäyrä taajuuden funktiona lämpötilassa 100 K.



Kuva 4.21. $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ -kondensattorin sovituskäyrä taajuuden funktiona lämpötilassa 300 K.



Kuva 4.22. $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ -kondensattorin sovituskäyrä taajuuden funktiona lämpötilassa 600 K.

Taulukko 1. Näytteille eri malleilla määritettyjä dielektrisiä parametreja huoneenlämpötilassa.

Suure	Näyte	
	PTO	PSN
ε'_p (1 kHz)	210	2216
ε'_s (1 kHz)	221	2229
ε''_p (1 kHz)	8,05	173
ε''_s (1 kHz)	8,07	175
$\tan \delta$ (1 kHz)	0,038	0,078
ε' (mallinnettu)	210	2600
ε'' (mallinnettu)	5	180
$\tan \delta$ (mallinnettu)	0,031	0,074

Taulukko 2. PSN-näytteelle käyrän sovitukselta saadut (eli mallinnetut) parametrit lämpötilavälillä 100–600 K.

Lämpötila (K)	ε' (mallinnettu)	ε'' (mallinnettu)	R_E (Ω)	ρ_F (Ωm)
100	450	27	20	10^9
150	700	48	32	10^9
200	1400	100	29	10^9
250	1800	150	38	10^9
300	2600	180	48	10^9
350	3500	120	50	10^9
400	2000	50	85	10^9
450	2100	55	70	10^9
500	1200	35	95	$3 \cdot 10^7$
550	900	33	100	$2 \cdot 10^7$
600	800	35	90	$4 \cdot 10^6$

Kun verrataan mallinnuksen eli käyrän sovituksen avulla saatuja dielektristen parametrien arvoja vastaaviin impedanssin avulla laskettuihin arvoihin huoneenlämpötilassa näytteille PTO ja PSN (taulukko 1), huomataan, että arvot poikkeavat toisistaan jonkin verran, mutta eivät häiritsevästi.

Jos taas tutkitaan impedanssin avulla laskettua näytteen PSN parametrin ε' lämpötilariippuvuutta (kuvat 4.11 ja 4.12) ja verrataan sitä käyrän sovituksen avulla saatuun lämpötilariippuvuuteen (kuva 4.16), huomataan käyrissä samankaltaisuutta. Esimerkiksi Curie-piste näyttäisi osuvan kummassakin tapauksessa 300 Kelvinin ja 350 Kelvinin väliin. Jos suoritetaan vastaava vertailu parametrille ε'' (kuvat 4.13 ja 4.14 sekä 4.17), huomataan, että käyrien muoto on nytkin samankaltainen.

Kuvien 4.18 ja 4.19 ja taulukon 2 perusteella näytteen PSN elektrodien resistanssi R_E ja eristekalvon resistiivisyys ρ_F noudattavat normaaleja fysiikan lainalaisuuksia, eli R_E kasvaa lämpötilan noustessa, mikä on tyypillistä johteille, ja ρ_F vähenee lämpötilan noustessa, mikä on taas tyypillistä eristeille. [1]

5. POHDINTA JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Koko tämä työ perustuu tavallisen levykondensaattorin yli vaikuttavan impedanssin mittaamiseen. Mitatun impedanssin reaali- ja imaginääriosien avulla laskettiin kondensaattorin eristekalvon dielektriset ominaisuudet. Tällöin herää kysymys, ovatko mittauksistamme ja laskuistamme saadut lukuarvot tarpeeksi luotettavia antamaan oikean käsityksen eristemateriaalin dielektrisistä ominaisuuksista, toisin sanoen millainen kondensaattorin malli kuvaa parhaiten todellisuutta. Tässä työssä tutkittiin kolmea erilaista kondensaattorin mallia: kuvassa 2.3 on esitetty bulk-kondensaattorin sarjaankytkentämalli, kuvassa 2.4 johtavan kondensaattorin rinnankytkentämalli ja kuvassa 2.5 ohutkalvokondensaattorin piensignaalimalli. Työssä havaittiin, että kun kondensaattorin ohminen resistanssi on selvästi suurempi kuin eristekalvon dielektrisistä häviöistä aiheutuva resistanssi, voidaan käyttää kuvan 2.3 mukaista bulk-kondensaattorin mallia. Jos ohminen resistanssi on kuitenkin kohtuullisen pieni, eikä sitä voida jättää huomioitta, on parempi käyttää kuvan 2.4 mukaista johtavan kondensaattorin rinnankytkentämallia. Jos eristekerroksen paksuus on pieni, muutamia satoja nanometrejä, vaikuttaa kondensaattorin fyysinen rakenne impedanssiin ja dielektrisiin ominaisuuksiin. Tällöin kondensaattorin ohminen resistanssi voi pienentyä samaan suuruusluokkaan kuin eristekalvon dielektrisistä häviöistä aiheutuva resistanssi ja on käytettävä kuvan 2.5 mukaista ohutkalvokondensaattorin piensignaalimallia. Tällaisen kondensaattorin elektrodit on usein valmistettu ohutkalvo-oksidista, joten elektrodien ja kontaktien resistanssia ei voida jättää huomioitta, mikä pakottaa myös käyttämään ohutkalvokondensaattorin piensignaalimallia. Työssä havaittiin, että mitattujen häviöiden käyttäytymistä (arvot kasvavat matalilla ja korkeilla taajuuksilla) ei voida selittää pelkästään sarja- tai rinnankytkennän malleilla. Nämä havainnot kuitenkin selittyvät ohutkalvomallilla, jossa huomioidaan sekä kalvon että elektrodien resistiivisyys.

Kun tutkitaan sarjaan- ja rinnankytkentämallien tyypillisiä taajuusvasteita, huomataan, että läheskään aina ei voida luottaa suoraan LCR-mittarin lukemiin. Jos ei aluksi oteta huomioon elektrodien ja kontaktien resistiivisyyttä, vaan ainoastaan eristekalvon resistiivisyys, huomataan, että suhteellisen permittiivisyyden reaaliosan ϵ'_s mitattu virhe saattaa nousta todella suuriin lukemiin, kun kalvon resistiivisyys ja käytetty taajuus pienenevät tarpeeksi. Suureeseen ϵ'_p sen sijaan ei tule virhettä, koska nyt oletetaan, että rinnankytkentämalli vastaa täysin todellisuutta. Sen sijaan häviökertoimen $\tan \delta$ mitattuun arvoon saattaa tulla suurta virhettä pienillä taajuuksilla ja pienillä eristekalvon resistiivisyyden arvoilla. Jos sitten otetaan huomioon myös elektrodien ja kontaktien resistiivisyys, huomataan, että ϵ'_s on samassa asemassa kuin ilman elektrodien vaikutusta eli niillä on sama taajuusvaste. Suureen ϵ'_p todelliset arvot putoavat suurilla taajuuksilla ja suurilla elektrodien resistiivisyyksillä lähelle nollaa, kun otetaan huomioon elektrodien resistiivisyys. Tällöin häviökerroin $\tan \delta$ saa liian suuria arvoja pienillä ja suurilla taajuuksilla. Taajuusvastetarkastelussa on kuitenkin hyvä muistaa, että ne tehtiin olettamalla parametreille ϵ'_F ja ϵ''_F vakioarvot, mutta todellisuudessa ne ovat voimakkaasti taajuusriippuvaisia, joten saattaa olla haastavaa arvioida, mitkä ovat dielektristen ominaisuuksien todelliset arvot.

6. LÄHTEET

- [1] Moulson A.J. & Herbert J.M. (2003) *Electroceramics: materials, properties, applications*. Chichester, John Wiley & Sons, 576 s.
- [2] Puustinen J. (2006) Optical characterization of nanocrystalline $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ thin films. Master's Thesis University of Oulu, Department of Electrical and Information Engineering.
- [3] Waser R.M. (1996). Microstructure of ceramic thin films. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 1, s. 706–714.
- [4] Bokov A.A. & Ye Z.-G. (2006) Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure. *Journal of Materials Science* 41, s. 31–52.
- [5] Chaudhari V.A. & Bichile G.K. (2013) Synthesis, structural, and electrical properties of pure PbTiO_3 ferroelectric ceramics. *Smart Materials Research* 2013, 147524.
- [6] Bhide V.G., Deshmugh K.G. & Hegde M.S. (1962) Ferroelectric properties of PbTiO_3 , *Physica* 28, s. 871–876.
- [7] Perrin C., Menguy N., Bidault O., Zahra C.Y., Zahra A.-M., Caranoni C., Hilczer B. & Stepanov A. (2001) Influence of B-site chemical ordering on the dielectric response of the $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ relaxor. *Journal of Physics: Condensed matter* 13, 10231.
- [8] Ihlefeld J., Harris D.T., Keech R., Jones J.L., Maria J.-P. & Troler-McKinstry S. (2016) Scaling effects in perovskite ferroelectrics: Fundamental limits and process-structure-property relations. *Journal of the American Ceramic Society* 99, s. 2537–2557.
- [9] Peräntie J., Savinov M., Kocourek T., Jelinek M., Jantunen H., Dejneka A. & Tyunina M. (2019) Hybrid polar state in epitaxial (111) $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ relaxor ferroelectric films. *Physical Review Materials* 3, 014403.
- [10] Tyunina M., Pintilie I., Iuga A., Stratulat M.S. & Pintilie L. (2014) Frustration of ferroelectricity in epitaxial film of relaxor ferroelectric $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$. *Journal of Physics: Condensed Matter* 26, 325901.
- [11] Tyunina M. (2016) Ferroelectric Phase Transitions in Epitaxial Perovskite Films. In: Algueró M., Marty Gregg J. & Mitoseriu L. (toim.) *Nanoscale Ferroelectrics and Multiferroics, Key Processing and Characterization Issues, and Nanoscale Effects (Volume II)*. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, West Sussex, s. 617–644.
- [12] Tyunina M. (2006) Size effects and dielectric behavior in ferroelectric heterostructures. *Journal of Physics: Condensed Matter* 18, s. 5725–5738.
- [13] Keysight Technologies. Impedance Measurement Handbook - 6th Edition. URL: <https://www.keysight.com/fi/en/assets/7018-06840/application-notes/5950-3000.pdf>
- [14] Keysight Technologies. User's guide: Keysight E4980A/AL Precision LCR Meter. URL: <https://literature.cdn.keysight.com/litweb/pdf/E4980-90230.pdf?id=789356>